

**T.C.**  
**ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZİL METAKRİLAT İLE STİREN KOPOLİMERLERİNİN**  
**TERMAL DAVRANIŞLARI ÜZERİNE GRAFİTİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TANER CEBE**

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. GAMZE BARIM**

**ADYAMAN, 2022**

**T.C.**  
**ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZİL METAKRİLAT İLE STİREN KOPOLİMERLERİNİN**  
**TERMAL DAVRANIŞLARI ÜZERİNE GRAFİTİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TANER CEBE**

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. GAMZE BARIM**

**ADYAMAN, 2022**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen FEFYL/2021-0003 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir*

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## BENZİL METAKRİLAT İLE STİREN KOPOLİMERLERİNİN TERMAL DAVRANIŞLARI ÜZERİNE GRAFİTİN ETKİSİ

**Taner CEBE**

Adıyaman  
Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim  
Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gamze BARIM  
Yıl : 2022, Sayfa sayısı:71

Jüri : Prof. Dr. Gamze BARIM  
Doç. Dr. Murat GENÇ  
Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM

Bu çalışmada benzil metakrilat (BzMA) ile stiren (St) nin homopolimerleri ve P(BzMA 0.17, 0.33, 0.64-ko-St) kopolimerleri 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde BPO başlatıcısı varlığında 65 °C'de serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. Kopolimerlerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, TGA ve DTA teknikleriyle karakterize edildi. Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin grafitle ağırlıkça %1, %5 ve %10 oranında kompozitleri çözeltide birleştirme yöntemiyle hazırlandı. Kopolimer ve kompozitlerin TGA-DTA ikili sistemiyle termal kararlılıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırmalı olarak araştırıldı. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasında bulundu. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları ise artan grafit oranı ile arttı. P(BzMA0.33-ko-St) kopolimeri ve P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 kompozitinin termal bozunma kinetikleri incelenerek ortalama aktivasyon enerjileri FWO ve KAS yöntemleriyle belirlendi. P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin aktivasyon enerjisi FWO ve KAS yöntemine göre sırasıyla 148,898 ve 146.431 kJ/mol olarak belirlenirken, P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 kompoziti için bu değer 186,545 ve 185.668 kJ/mol olarak belirlendi. Kopolimer ve kompozitlerin dielektrik özellikleri araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Benzil metakrilat; Grafit; Kompozit; Termal özellik; Aktivasyon enerjisi

## ABSTRACT

MScThesis

### EFFECT OF GRAPHITE ON THE THERMAL BEHAVIOR OF BENZYL METHACRYLATE AND STYRENE COPOLYMERS

**Taner CEBE**

Adıyaman University  
Institute of Science and Technology  
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Gamze BARIM  
Year : 2022, Number of pages:71

Jury : Prof. Dr. Gamze BARIM  
Assoc. Prof. Dr. Murat GENÇ  
Assist. Prof. Esra BARIM

In this study, homopolymers of benzyl methacrylate (BzMA) and styrene (St) and P(BzMA<sub>0.17</sub>, 0.33, 0.64-co-St) copolymers were synthesized by free radical polymerization method at 65°C in the presence of BPO initiator in 1,4-dioxane solvent. The structure of the copolymers was characterized by <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, TGA and DTA techniques. Composites of the synthesized P(BzMA<sub>0.33</sub>-co-St) copolymer with graphite at 1%, 5% and 10% by mass were prepared by solvent casting method. Thermal stability and glass transition temperatures of copolymers and composites with TGA-DTA binary system were investigated comparatively. The glass transition temperatures of the copolymers were found to be between the glass transition temperatures of the homopolymers. Glass transition temperatures of the composites increased with increasing graphite ratio. The thermal degradation kinetics of P(BzMA<sub>0.33</sub>-ko-St) copolymer and P(BzMA<sub>0.33</sub>-ko-St)/G %5 composite were examined and their average activation energies were determined by FWO and KAS methods. While the activation energy of the P(BzMA<sub>0.33</sub>-ko-St) copolymer was determined according to the FWO and KAS method as 148,898 and 146,431 kJ/mol, respectively, this value was determined as 186.545 and 185,668 kJ/mol for the P(BzMA<sub>0.33</sub>-ko-St)/G %5 composite. Dielectric properties of copolymers and composites were investigated.

**Keywords:** Benzyl methacrylate; Graphite; Composite; thermal property; Activation ener

.../.../20....

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....  
(İmza)

.....  
Taner CEBE

## **TEŞEKKÜR**

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve önerileri ile çalışmalarımda yardımcı olan tez danışman hocam Prof. Dr. Gamze Barım'a teşekkürlerimi sunarım.

Taner CEBE



## İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI .....	
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Polimer, Monomer ve Mer Kavramı.....	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
2.3. Polimerlerin Elde Edilme Yöntemleri .....	4
2.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon .....	4
2.3.2. Katılma polimerizasyonu.....	5
2.4. Polimerizasyon Sistemleri .....	8
2.4.1. Yığın polimerizasyonu .....	8
2.4.2. Çözelti polimerizasyonu .....	8
2.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu .....	9
2.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu .....	9
2.4.5. Arayüzey polimerizasyonu .....	10
2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi .....	10
2.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	11
2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	11
2.5.3. Termogravimetrik analiz (TGA) .....	12
2.6. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi .....	12
2.6.1. Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yöntemi .....	12
2.6.2. Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemi .....	13
2.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri ve Dielektrik Sabiti .....	13
2.8. Kompozitler .....	15

2.8.1.	Polimer kompozitler .....	16
2.8.2.	Polimer matrisli kompozitlerin hazırlama yöntemleri.....	18
2.9.	Grafit.....	19
2.10.	Grafit İçerikli Polimer Kompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	21
3.	MATERYAL VE YÖNTEM .....	25
3.1.	Materyal .....	25
3.1.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	25
3.1.2.	Kullanılan araç ve gereçler.....	26
3.2.	Yöntem.....	27
3.2.1.	Stiren ve Benzil metakrilat monomerlerin saflaştırılması.....	27
3.2.2.	Polistiren homopolimerinin P(St) sentezi .....	27
3.2.2.	Poli (benzil metakrilat) homopolimerinin P(BzMA) sentezi .....	28
3.2.3.	Poli (benzil metakrilat-ko- stiren) kopolimerinin P(BzMA-ko-St) sentezi.....	29
3.2.4.	Poli(benzil metakrilat-ko-stiren)/ Grafit kompozitlerinin sentezi.....	31
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	32
4.1.	P(BzMA) ve P(St)' nin Karakterizasyonu .....	32
4.2.	P(BzMA-ko-St) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	33
4.3.	P(BzMA-ko-St) Polimerlerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumundan Bileşimlerinin Belirlenmesi .....	35
4.4.	P(BzMA0.33-ko-St) / Grafit Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu .....	36
4.5.	Polimerler ve Kompozitlerin Termal Analizleri .....	37
4.6.	P(BzMA-ko-St) Kopolimerlerinin Termal Ölçümleri .....	37
4.7.	P(BzMA-ko-St) / Grafit Kompozitlerinin TGA Ölçümleri .....	39
4.8.	P(BzMA0.33-ko-St)'nin Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....	42
4.9.	P(BzMA0.33-ko-St)/G%5'in Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....	44
4.10.	Kopolimer ve Kompozitin Dielektrik Ölçümleri.....	48
4.10.1.	P(BzMA0.33-ko-St) ve P(BzMA0.33-ko-St)/G %10' nun Dielektrik Ölçümleri.....	48
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	50
	KAYNAKLAR.....	54
	ÖZGEÇMİŞ .....	58

## TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Tablo 3.1</b> Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları .....	30
<b>Tablo 4.1</b> Poli(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri .....	36
<b>Tablo 4.2</b> Homopolimerlerin ve P(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin TGA veri değerlendirmesi .....	38
<b>Tablo 4.3</b> P(BzMA-ko-St)/G kompozitlerinin TGA veri değerlendirmesi.....	40
<b>Tablo 4.4</b> FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için aktivasyon enerji değerleri .....	44
<b>Tablo 4.5</b> P(BzMA0.33-ko-St)/G %5'nin FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için aktivasyon enerji değerleri.....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Monomer, polimer ve mer.....	2
Şekil 2.2.	Kondenzasyon yolu ile poliester oluşumu .....	5
Şekil 2.3.	Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının bozunma reaksiyonu .....	6
Şekil 2.4.	Stirenin radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi .....	7
Şekil 2.5.	Amorf polimerler, yarı kristal polimerler ve kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranışlar .....	10
Şekil 2.6.	Bir vakum ve dielektrik malzeme için dielektrik sabiti ölçülmesi.....	14
Şekil 2.7.	Grafitin Kimyasal Yapısı.....	20
Şekil 3.1.	Benzil metakrilat.....	25
Şekil 3.2.	Stiren .....	25
Şekil 3.3.	Benzoil peroksit.....	26
Şekil 3.4.	P(St) homopolimerinin sentez şeması .....	28
Şekil 3.5.	P(BzMA) homopolimerinin sentezi .....	29
Şekil 3.6.	P(BzMA-ko-St) kopolimerinin sentez şeması .....	30
Şekil 4.1.	P(BzMA) nın FT-IR spektrumu .....	32
Şekil 4.2.	P(St) nin FT-IR spektrumu .....	33
Şekil 4.3.	P(BzMA-ko-St)'nin FT-IR spektrumu .....	34
Şekil 4.4.	P(BzMA 0,33-ko-St)'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	35
Şekil 4.5.	P(BzMA0.33-ko-St)/G Kompozitlerinin FT-IR spektrumu 2) P(BzMA0.33-ko-St) b) P(BzMA0.33-ko-St)/ G %5 c-) P(BzMA0.33-ko-St)/ G %10.....	36
Şekil 4.6.	Homopolimer ve kopolimerlerin TGA eğrileri .....	37
Şekil 4.7.	Homopolimer ve kopolimerlerin DTA eğrisi a) P(BzMA0.17-ko-St) b) P(BzMA0.33-ko-St) c) P(BzMA0.64-ko St).....	38
Şekil 4.8.	P(BzMA-ko-St) kopolimerinin DTG eğrisi .....	39
Şekil 4.9.	P(BzMA 0,33-ko-St)/G kompozitlerinin TGA eğrileri .....	40
Şekil 4.10.	P(BzMA 0,33-ko-St)/G kompozitlerinin DTA eğrileri.....	41

<b>Şekil 4.11.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)/G kompozitlerinin DTG eğrileri.....	41
<b>Şekil 4.12.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)'nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	42
<b>Şekil 4.13.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)'nin FWO metodundan elde edilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği.....	43
<b>Şekil 4.14.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)'nin KAS metodundan elde edilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği .....	43
<b>Şekil 4.15.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)/ G %5'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri .....	45
<b>Şekil 4.16.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)/ G %5'in FWO metodundan elde edilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği .....	45
<b>Şekil 4.17.</b> P(BzMA 0,33-ko-St)/ G %5'in KAS metodundan elde edilen termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği.....	46
<b>Şekil 4.18.</b> FWO ve KAS metodundan hesaplanan aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği a) P(BzMA0.33-ko-St) b) P(BzMA0.33-ko-St) /G %5 .....	47
<b>Şekil 4.19.</b> P(BzMA 0,33-ko-St) kopolimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği .....	48
<b>Şekil 4.20.</b> P(BzMA 0,33-ko-St) /G %5 kompozitinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği .....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$^1\text{H-NMR}$	: $^1\text{H}$ -Nükleer magnetik rezonans
AIBN	: Azobisizobütironitril
BPO	: Benzoil peroksit
BzMA	: Benzil metakrilat
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrometresi
FWO	: Flynn–Wall–Ozawa
G	: Grafit
KAS	: Kissinger–Akahira–Sunose
$\text{MgSO}_4$	: Magnezyum Sülfat
NaOH	: Sodyum hidroksit
P(BzMA)	: Poli benzil metakrilat
P(BzMA-ko-St)	: Poli(Benzil metakrilat-ko-Stiren)
P(St)	: Stiren
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	: Erime sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofu

## 1. GİRİŞ

Dünya üzerinde insanlar var olduğu günden beri polimer malzemelerle içi içe yaşamışlardır. Nişasta, protein, kauçuk gibi doğal polimerlerin yanında son yüzyılda gelişmeye başlayan polimer teknolojisi ile üretilen poşetler, elektrik düğmeleri, otomobillerin iç aksamaları gibi sentetik polimerlerde günlük yaşantımızın ayrılmaz bir parçası olmuştur. Günümüzde kimya bilim insanlarının çoğu doğrudan ya da dolaylı olarak polimerlerle ilgili endüstri alanlarında çalışırlar. Aynı şekilde diş hekimleri, tekstil mühendisleri, gıda mühendisleri gibi meslek gruplarındaki kişilerde araştırma ve çalışmalarının bir safhasında polimer bilimi ve teknolojisine yönelik bilgilere ihtiyaç duyabilirler. Polimer malzemelerin günlük hayatımızdaki kullanımı göz önüne alındığında içinde bulunduğumuz dönemi polimer çağı olarak adlandırabiliriz [1-3].

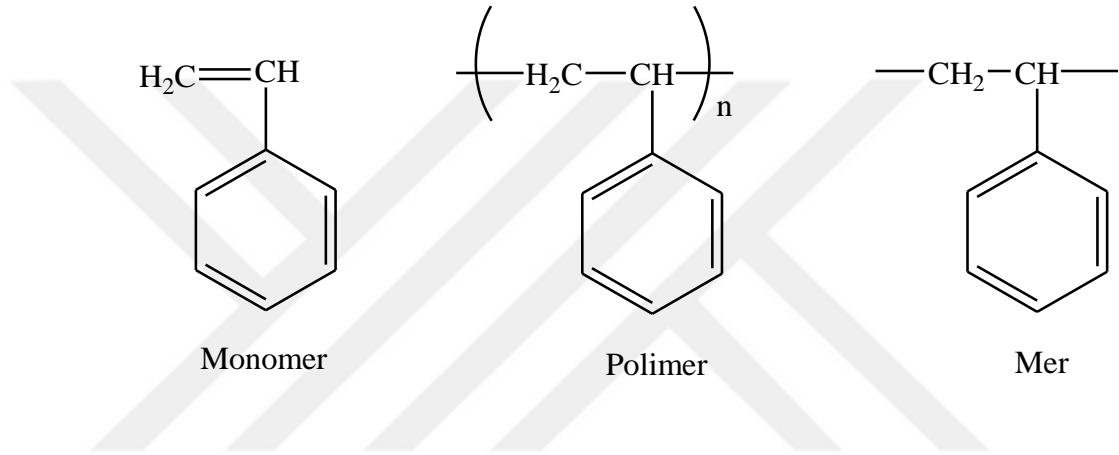
Geniş bir uygulama alanına sahip olan ticari polimerler arasında metakrilat ve stirenin polimerleri en çok kullanılanlar arasında ilk sıralarda yer alır. Metakrilat türü monomerlerin birçok alanda kullanımının olması ve belirgin bir fonksiyonelliğe sahip monomerlerin kolaylıkla sentezleniyor olması bu tür monomerlerin kopolimerleşme sentezlerinde kullanılmasını yaygınlaştırmıştır [4-7]. Teknolojik çalışmalarda istenilen özellikteki malzemelerin üretilmesinde yeni fonksiyonel monomerlerin sentezinden, sentezlenen ya da ticari olarak var olan monomerlerin homo ve kopolimerlerinden yararlanılmıştır. Ancak son yıllarda bu tür malzemelerle üretilen polimer kompozitlerinin, polimerlere kazandırdığı termal, mekanik, elektriksel ve benzeri birçok özelliğin incelenmesi ile bilim ve teknoloji dünyası kompozit malzemeler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmıştır [8-11]. Polimer malzemeler hafif olmaları, kolay işlenmeleri, dayanıklı olmaları, estetik olarak güzel görünüm kazandırmaları, diğer malzemelere göre ucuz olmaları ve kompozit oluşturarak istenilen özellikte yeni malzemelerin yapılmasına olanak verdiği için birçok sektörde kullanılır.

Bu tez çalışmasında da ticari olarak sıklıkla kullanılan stiren ile benzil metakrilattan molce üç farklı yüzdede kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bir kopolimerin 10l<sub>1</sub>nm % 1, % 5, % 10 oranında grafitle kompozitleri hazırlanmıştır. Hem kopolimerlerin hem de kompozitlerinin termal ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Polimer, Monomer ve Mer Kavramı

Kovalent bağlarla birbirlerine bağlanma sonucunda büyük mol kütleli moleküller meydana getiren küçük mol kütleli maddelere monomer denir. Monomerlerin kovalent bağ oluşturarak birbirine bağlanıp oluşturdukları büyük moleküllere de polimer adı verilir. Polimerlerde yinelenen birime de mer adı verilir. Şekil 2.1 de monomer, polimer ve mer birimlerine örnekler verilmiştir [12].



Şekil 2.1. Monomer, polimer ve mer

### 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilmiş kaynaklarına göre, doğal, sentetik(yapay) ve yarı doğal polimerler olmak üzere üç grupta değerlendirilirler.

Selüloz, nişasta, kauçuk, yün, pamuk gibi polimerler doğal polimer sınıfına girerler. Polivinil alkol (PVA), polivinil klorür (PVC), polietilen (PE) gibi polimerler ise sentetik polimer sınıfına girerler. Doğal polimerlerin kimyasal işlemlerle yapılarının değiştirilmesi sonucu elde edilen polimerlere yarı doğal polimerler denir.

Polimerlerin ana zincirinin kimyasal yapısını oluşturan atomların türüne göre polimerler organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılır. Polimerlerin ana zinciri karbon atomları içeriyorsa organik polimerlerdir. Polimer ana zincirinde S, P, O, Si, Se gibi elementlerin yer aldığı polimerler de inorganik polimerler sınıfına girer. Polimerler; polimer zincirlerinin şekline göre de sınıflandırılır. Bu

sınıflandırmada polimerler düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere üçe ayrılır. Polimer zinciri doğrusal yapıda ise bu tür polimerlere lineer (doğrusal) polimerler denir. Ana zincirde bulunan bir karbon atomu başka bir polimer zincirine bağlanmış durumda ise bu tür polimerler dallanmış polimerler olarak isimlendirilir. Bazı durumlarda polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir birbirlerine ağ yapılı olarak bağlı olduğunda çapraz bağlı polimerler elde edilir.

Termoset ve termoplastik polimer kavramı ise polimerin ısıya karşı gösterdiği davranışa göre polimerlere verilen isimlerdir. Çapraz bağlı olan, çözünme ve erime özelliği olmayan polimerlere termoset polimerler denir. Termoset polimerler bir kez şekillendirilirse daha sonradan tekrar şekillendirilemezler. Isı ve basınç uygulandığında yumuşama, akma özelliği kazanan daha sonradan eritilip çeşitli formlarda tekrar tekrar şekillendirilebilen doğrusal polimerlere de termoplastik polimerler denir.

Homopolimer ve kopolimer kavramları polimerlerin tekrarlanan birimlerinin kimyasal bileşimine göre belirlenir. Tek tür monomerden sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Örneğin X monomerinden  $-X-X-X-X-X-$  şeklinde elde edilen polimerdir. Kopolimerler ise birbirinden farklı kimyasal yapıya sahip iki monomerden oluşan polimerlerdir. Örneğin Poli(benzilmetakrilat-ko-stiren) polimeri bir kopolimerdir. Bu tür polimerler; tekrar eden monomerlerin diziliş durumuna göre rastgele kopolimer, ardışık kopolimer, blok kopolimer ve aşırı kopolimer olarak sınıflandırılır. Rastgele kopolimerler gelişigüzel dizilmişlerdir. X ve Y monomerlerinden oluşan zincir üzerindeki monomer sıralamasında belli bir düzen bulunmaz. Örneğin  $-X-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-Y-Y-X-X-$  şeklinde olabilir. Ardışık kopolimerde ise polimer zinciri bir X bir Y olacak şekilde sıralanmıştır. Örneğin  $-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-$  şeklinde olabilir. Yapıları X ve Y monomerlerinden oluşan blok kopolimerlerde ise: polimer zincirinin bir tarafında X monomerinden oluşan blok, diğer tarafında ise Y monomerinden oluşan blok yer alır. Örneğin bu şekilde oluşan bir polimerlere  $-X-X-X-X-X-X-X-Y-Y-Y-Y-Y-Y-Y-$  şeklindeki polimer örnek verilebilir. Aşırı kopolimer ise yapıları farklı olan iki polimer zincirinin zincirin herhangi bir yerinden birbirine bağlanması ile oluşur. Aşılama noktalarının sayısı bir veya daha çok sayıda olabilir.

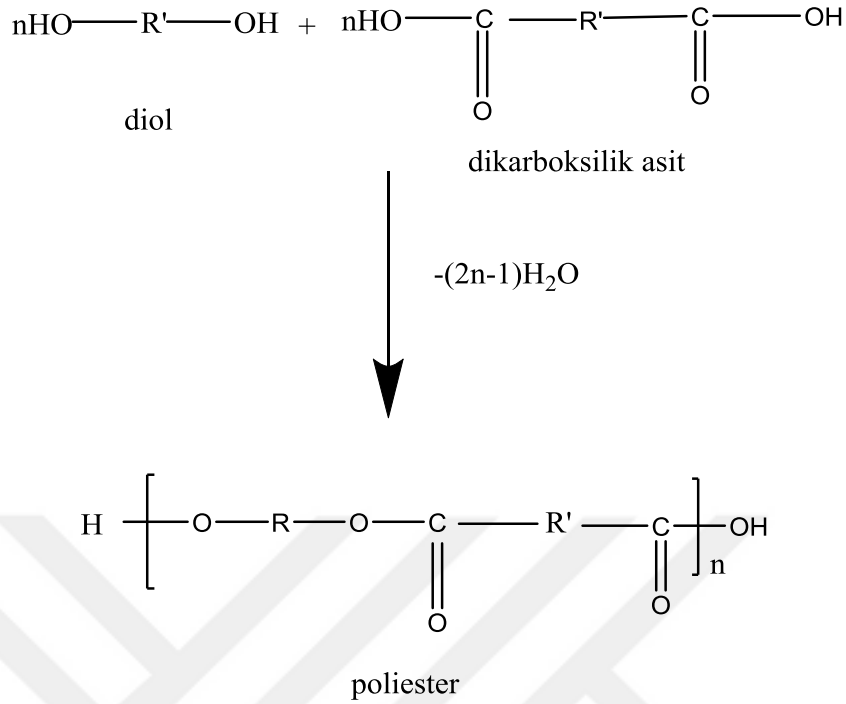
**2.3. Polimerlerin Elde Edilme Yöntemleri**

Polimerler, farklı kimyasal tepkimeler kullanılarak sentezlenebilir. Polimerler basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon tepkimesi veya katılma polimerizasyonu tepkimesi olarak adlandırılan iki polimerizasyon tepkimesi ile elde edilirler.

**2.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon**

Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi Fonksiyonel grup taşıyan iki ya da daha fazla molekül arasında basamaklar halinde ilerleyen polimerleşme yöntemi kondenzasyon yani basamaklı polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde ilk olarak iki monomer tepkimeye girer ve bir dimer oluşturur. Dimerler ya başka bir monomerle birleşir trimer yapı oluşturur veya yine bir dimerle birleşip tetramer yapı oluşturur. Bunun gibi tepkimeler devam ederek bu zincirler gittikçe büyür. Kondenzasyon polimerleşmesinin devam ettiği tepkimelerde ortamda bulunan çeşitli büyüklüklere sahip moleküller birbirleriyle tepkimeye girerek polimerin mol kütlesinin zamanla yavaş yavaş artmasını sağlarlar.

Kondenzasyon tepkimelerinde reaksiyona katılan moleküller, birleşirken aralarından küçük bir molekül ayrılır. Bu tepkimelerde iki molekül arasından ayrılan küçük molekül genellikle  $H_2O$ ,  $HCl$  gibi moleküllerdir. Kondenzasyon tepkimeleri fonksiyonel grup olarak  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  taşıyan moleküller arasında gözlenir. Basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde polimer elde edilebilmesinin koşulu kimyasal maddelerin her ikisinde de fonksiyonel grup bulunması yani iki noktadan kondenzasyona girebilecek maddelerin bulunmasıdır. Polimer zincirleri kondenzasyon tepkimesi bu noktalardan art arda ilerlemesi sonucu oluşur. Poliamitler, poliesterler ve poliüretanlar basamaklı polimerizasyon ile elde edilebilirler [13].



Şekil 2.2. Kondenzasyon yolu ile poliester oluşumu

### 2.3.2. Katılma polimerizasyonu

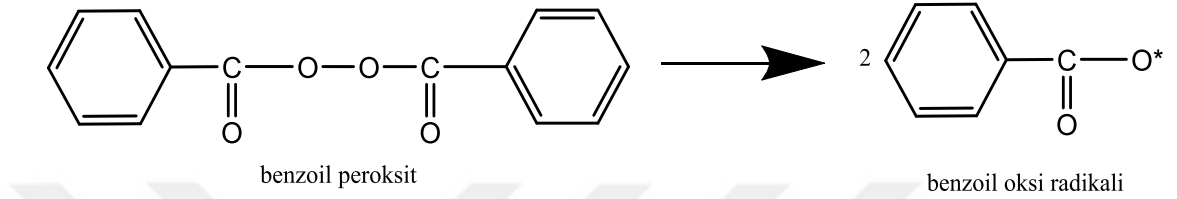
Doymamış yapıya sahip olan vinilik türü bileşikler ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) katılma polimerizasyonu için en uygun bileşiklerdir. Yapısında çift bağ bulunduran vinil türü bileşiklerin  $\pi$  bağının özelliği nedeniyle bu tür monomerler serbest radikalik başlatıcı veya iyonik başlatıcı kullanılarak aktif merkezler üzerinden polimer oluşumunu sağlarlar.

Bu polimerleşme tekniğinde monomerler oluşan aktif merkezlere art arda bağlanarak polimer zincirini büyütürler. Zincirin büyümesini sağlayan tepkimeler her zaman aktif merkezle monomer arasında meydana gelir. Polimerleşmenin ilk zamanlarında büyük mol kütleli polimer oluşur. Reaksiyon süresince de ortamda sadece büyük mol kütleli polimer ve monomerler bulunur.

Sonlanma tepkimeleri ile aktif merkezler nötralleşir ve zincirin büyümesi sonlanır. Katılma polimerleşmesinde, başlama, büyüme ve sonlanma adımları ile tepkime biter. Başlatıcının türü monomerin kimyasal yapısı ile ilişkilidir.

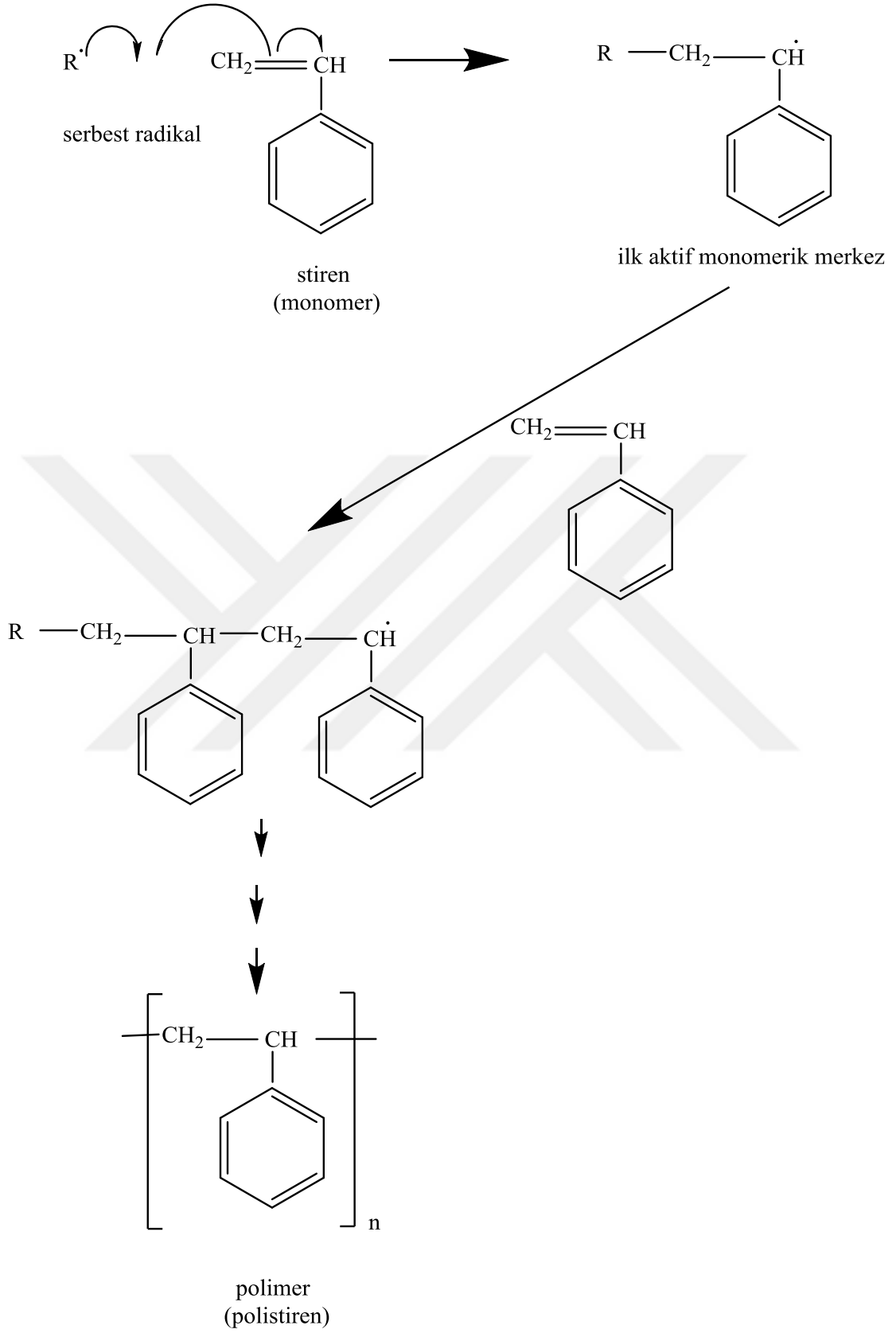
Serbest radikaller katılma polimerizasyonunu başlatmak için kullanılan yöntemlerinden birisidir. Serbest radikaller polimerizasyon ortamında da

oluşturulabilirler. Azobisisobütironitril (AIBN) ya da benzoil peroksit (BPO) gibi bazı organik bileşikler ısıtıldığında serbest radikal oluşturarak bozunur. Benzoil peroksit 70-80 C° de ısıtıldığında Şekil 2.3' de ki tepkimeyi vererek parçalanır ve benzoil oks radikali oluşur.



**Şekil 2.3.** Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının bozunma reaksiyonu

Şekil 2.4' de gösterildiği gibi monomerin  $\pi$  elektronlarından birisi ile etkileşen benzoil oks radikali monomer ile birleşir ve ilk monomerik radikal oluşur. Oluşan radikalik aktif merkez başka bir monomer ile etkileşerek benzer şekilde monomerleri yapıya katar. Polimerleşme tepkimesi monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla devam eder. Büyümeye devam eden aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile pasif hale gelirler.



Şekil 2.4. Stirenin radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

İyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de katılma polimerleşme tepkimeleri gerçekleşebilir. İyonik katılma polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak katyonik katılma polimerizasyonu (katyonik polimerizasyon) ve anyonik katılma polimerizasyonu (anyonik polimerizasyon) şeklinde iki ayrı başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi karbokasyonlar üzerinden, anyonik polimerizasyon da ise karbonyumlar üzerinden sağlanır. Başlama, büyüme ve sonlanma basamakları ile polimerleşme reaksiyonu biter [14].

#### **2.4. Polimerizasyon Sistemleri**

Polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilirken kullanılan sistemler, monomerlerin özelliklerine göre değişkenlik gösterir ve ortamın özelliklerine göre de farklı isimler alırlar. Bunlar; Yığın, Çözelti, Süspansiyon, Emülsiyon ve Ara-yüzey polimerizasyonu olarak adlandırılırlar.

##### **2.4.1. Yığın polimerizasyonu**

Bu teknikte monomerler direkt olarak başlatıcı içeren etkenler (kimyasal başlatıcı, ısı, ışın gibi) ile etkileştirilerek polimerleştirilirler. Uygulamanın kolaylığı, ekonomikliği, polimerleşme hızının yüksek olması, temiz polimer elde edilmesi, elde edilen polimerin doğrudan işlenebilmesi noktalarında diğer polimer üretim tekniklerinden üstündür. Sadece polimerleşme sırasında ortam viskozitesinin artması, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Yığın polimerizasyonu özellikle laboratuvarlarda yapılacak çalışmalarda deney ortamında başlatıcı ve monomerden başka bir madde bulunmadığı için kullanışlı bir tekniktir.

##### **2.4.2. Çözelti polimerizasyonu**

Yığın polimerizasyon tekniğinde en önemli sorunlardan biri sıvı haldeki monomerin düşük akışkanlık ve ısı aktarımı sorunudur. Bunun için polimerizasyon monomeri çözen bir sıvıda yürütülmektedir. Tepkimenin başlangıcında ortamda sadece monomer, başlatıcı ve çözücü bulunmaktadır. Çözücü olarak kullanılan madde hem başlatıcıyı hem de monomeri çözdüğü için ortam homojen haldedir.

Çözelti polimerizasyonunda avantajlar; ısı aktarımının kolay olması, viskozitenin düşük olması, sıcaklık kontrolünün kolay sağlanması, ürünün direkt kullanılması olarak belirtilebilir. Polimerizasyon sonunda başlangıçta çözücü olarak kullanılan maddenin monomeri çözüp, oluşan polimeri çözmemesi ile polimer çökerek ya da çöktürülerek ortamdan ayrılabilir.

### **2.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonunda organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılır. Monomerlerin çoğu suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında (su-zeytinyağı karışımı gibi) su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır. Süspansiyon polimerizasyonunda karıştırma iyi yapılırsa monomer su içerisinde dağıtılarak su-monomer ayrı faz oluşumu engellenmiş olur. Stabilizatör denilen kimyasallar katılarak monomer damlalarının birleşmesi önlenir. Bu teknikte en önemli sorun taneciklerin birleşerek toplanma eğilimidir. Monomerler polimerizasyonun ilerlemesine göre içlerinde değişik miktarlarda polimer bulunduran tanecikler oluştururlar.

### **2.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu**

Sulu ortamlarda genellikle radikalik polimerizasyon için kullanılan yöntemdir. Monomerler damlacıklar halinde dağıtılır. Başlatıcı suda çözünerek radikal oluşturur. Monomerleri ve oluşacak polimerler kararlı halde tutmak için emülsiyon yapıcı maddeler eklenir. Emülsiyon yapıcı maddelerin bir ucu hidrofil diğer ucu hidrofobiktir. Monomerler hidrofob kısım tarafından hapsedilir. Hidrofil kısım suya yönelir. Böylece emülsiyon yapıcı maddeler su ile monomer arasına girerek monomerlerin yapışmasını önler. Monomerlere suda çözünen başlatıcılar ulaşınca polimerleşme başlar. Polimerizasyon başlama büyüme ve sonlanma basamağını izleyerek polimerler oluşur. Monomer damlacıkları bitene kadar polimerleşme devam eder. Polimerizasyon hızının yüksek olması ve yüksek mol kütleli polimer elde edilmesi emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki noktadır [15].

### 2.4.5. Arayüzey polimerizasyonu

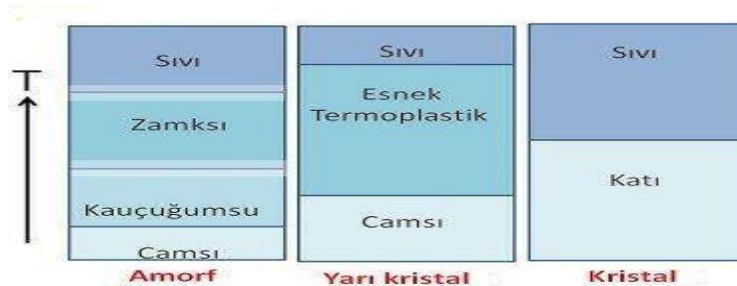
İki fazlı sistemlere uygulanan polimerizasyon tekniğine arayüzey polimerizasyonu denir. Ara yüzey polimerizasyonunda emülsiyon ve süspansiyon yöntemlerinde olduğu gibi karıştırma yapılmaz. İki faz ara yüzeyleri üzerinden birbirlerine temas ederler. Polimerizasyonun ilerlemesi için ara yüzeyde oluşan polimer sürekli ortamdan uzaklaştırılması gerekir [16].

### 2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Isıtıldığı zaman camsı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) yumuşama özelliği göstererek kauçuğa benzeyen polimerlere amorf polimerler denir. Polimerin sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılırsa kauçuk görüntüden zamk görünümüne dönüşür. Bu aşamadan sonra da ısıtma devam ederse yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçer. Isıtılma sonucunda oluşan kauçuk görünümlü, zamksı ve sıvı görünümler arasında kesin sıcaklık değerleri bulunmaz. Erime noktalarından söz edilemez.

Yarı kristal polimerlerde ısı etkisi ile camsı geçiş sıcaklığı geçilirse belli derecede yumuşaklık kazanır. Ancak amorf polimerlerdeki gibi erime sıcaklığına gelinceye kadar kauçuğumsu ve zamksı davranış göstermeksizin termoplastik özelliğini korur. Erime sıcaklığına gelindiğinde akıcı olmayan bir sıvı vererek erirler.

Tam kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı görünmez, belirli bir erime sıcaklığı ( $T_e$ ) bulunur ve bu sıcaklıkta erirler. Şekil 2.5'te amorf, yarı kristal ve kristal polimerlere ait ısı geçişlerinde gözlenen davranışlar verilmiştir [12].



**Şekil 2.5.** Amorf polimerler, yarı kristal polimerler ve kristal polimerlerde ısı geçişleri sırasında gözlenen davranışlar

Polimerler için kullanılan camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  ve kristal erime sıcaklığı  $T_e$  terimleri polimerlerden üretilen malzemelerin kullanılabilir sıcaklık sınırlarını belirlemeye yarayan önemli kavramlardır. Yarı kristal bir polimer katı bir madde olarak kullanılacaksa malzemenin çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_e$  sıcaklıklarından düşük olmalıdır. Plastik olarak düşünülen bir polimerin sağlıklı olarak kullanılabilmesi için sürekli  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_e$ 'nin altında bulunan bir sıcaklık ortamında bulunmalıdır. Erime sıcaklığında olan bir polimer katıdan sıvıya dönüşürken, camsı geçiş sıcaklığında olan bir polimer ise katı halden elastik hale geçer.

Polimerlerin ısısal geçişlerinde değişen özellikleri belirlemek amacı ile farklı teknikler kullanılır. Polimerlerin termal özelliklerini belirlemede kullanılan en önemli yöntemlerden bazıları; TGA (Termogravimetrik Analiz), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) yöntemleridir.

### **2.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Isıtılan bir polimerin referans bir maddeye göre sıcaklık değişimini ( $\Delta T$ ) ortadan kaldırmak için gerekli ısının sıcaklık veya zamana karşı grafiği diferansiyel taramalı (scanning) kalorimetre (DSC) dir. DSC, sıcaklıkta meydana gelen bir artış veya azalma durumunda numunede meydana gelen ısı enerjisi alımının değerlendirilmesi için termodinamik bir araç veya termal geçişleri belirlenmek istenen polimerik malzemeleri incelemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. DSC deneyinde bir numuneye ve bir referansa aynı anda enerji verilir. Her iki hücrenin sıcaklıkları zamanla aynı şekilde yükselir. İki kalorimetreye bağlanan güçler arasındaki farkı ve örnekteki enerji değişim hızını ölçer. Bu değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

### **2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Bir numunenin termal davranışını gözlemleyerek maddelerin kimyasal hallerini belirlemek ve nicel olarak analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Isıtılan bir polimerin referans bir maddeye göre sıcaklık değişiminin ( $\Delta T$ ) sıcaklık veya zamana karşı grafiğe geçirildiği bir yöntemdir. DTA tekniğinde bir numunenin sıcaklığı, bir süre boyunca inert bir referans malzemesinin sıcaklığı ile

karşılaştırılır. Bu teknikte örnek maddedeki, ekzotermik veya endotermik değişiklikler, referans maddeye göre tespit edilebilir. DTA eğrisi, camsı geçiş sıcaklıkları, kristalleşme, erime ve süblimleşme gibi maddede meydana gelen dönüşümler hakkında bilgi verir.

### **2.5.3. Termogravimetrik analiz (TGA)**

Bir malzemedeki kütle değişimlerini sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Termogravimetri kontrol edilen şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi sonucu ağırlığında meydana gelen değişimlerin ölçümüne verilen isimdir. TGA analizinde kütle değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedileceği gibi, kütle kaybı hızına karşılık zaman olarak ta kaydedilir. Bu analize DTG (diferansiyel termal gravimetre) analizi denir. Kütle kaybı hızı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG' deki asıl amaç ağırlık kaybının en fazla hangi sıcaklıkta oluştuğunu göstermektir. Termogravimetrik analiz tekniği genellikle polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde kullanılır [17].

## **2.6. Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi**

### **2.8.2. Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yöntemi**

Flynn–Wall–Ozawa yöntemi, farklı ısıtma hızlarında sıcaklık-ağırlık kaybı eğrisinden aktivasyon enerjisinin değerini hesaplamak için kullanılan basit bir yöntemdir. Bu modeldeki önemli varsayım,  $f(\alpha)$  dönüşüm fonksiyonunun,  $\alpha$  dönüşüm derecesinin tüm değerleri için ısıtma hızındaki değişiklikten bağımsız olmasıdır. Kinetik denklemin şekli ile ilgili herhangi bir varsayım olmaksızın Arrhenius tipi sıcaklık bağımlılığını takip eder. Bu modelde,  $\alpha'$  nın sabit değerlerine göre sıcaklık ölçümü, deneylerde farklı  $\beta$  ısıtma hızlarında gözlemlenir. Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yönteminde farklı ısıtma hızları için  $\log \beta'$ ya karşı  $1000/T$  grafiği çizilerek paralel doğrular elde edilir. Bu doğruların eğimi hesaplanarak aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplanır. Temel olarak Flynn-Wall-Ozawa modeli, yalnızca aktivasyon enerjisinin zamana göre değiştiği şekilde birden fazla reaksiyonun aynı anda gerçekleştiği polimerik sistemler için kullanılır. Flynn-Wall-Ozawa metodu aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır [18,19].

$$\text{Log } \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2,315 - \frac{0,457Ea}{RT}$$

Bu eşitlikte,  $\beta$ : ısıtma hızını ( $^{\circ}\text{C dak}^{-1}$ ), T: ortam sıcaklığını ve R: ideal gaz sabitini göstermektedir. Bu eşitliğe göre,  $\log \beta - 1000/T$  grafiğinin eğimi kullanılarak  $(-0.457 Ea/R)$  aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

### 2.6.2. Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemi

KAS yöntemi farklı sabit ısıtma hızları  $\beta$  ile dinamik deneyler için aktivasyon enerjisinin  $E(\alpha)$  dönüşüm derecesi  $\alpha'$  ya bağımlılığını hesaplayan kinetik analiz yöntemidir. Bu yöntem  $\beta$ 'nin farklı ısıtma hızlarında yapılan deneyler için  $\alpha$  dönüşümünün sabit değerlerine karşılık gelen sıcaklığın ölçülmesine dayanır. KAS yönteminde,  $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşılık  $1000/T$ 'nin grafiğinden elde edilen doğrusal çizginin eğiminden  $Ea$  değerinin hesaplanması yapılır. KAS yönteminin denklemi aşağıdaki şekilde tanımlanır [20-22].

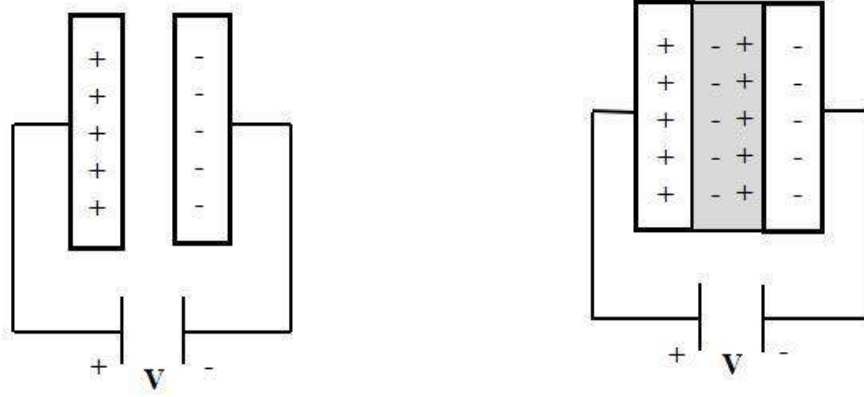
$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( \frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT}$$

### 2.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri ve Dielektrik Sabiti

Bir malzemeye, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında, o malzeme enerji depolama kapasitesine sahipse bu tür malzemeler “dielektrik” malzemeler olarak adlandırılır. Dielektrik cisimler elektriği iletmez, fakat elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan, atomlar ve elektronların yer değiştirerek elektrik yük merkezlerinin kaymasına ve elektriksel kutuplanmanın oluşmasına neden olur. Bu etki ile dipoller oluşur ve dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi meydana gelir. Kutuplanma, malzemenin elektrik alana karşı tepkisi olarak oluşur. Dielektrik sabiti ise kutuplanmaya ait bir ölçümün göstergesidir ve malzemedeki polarizasyon olayının derecesini göstermektedir [23].

Uygulanan dış elektrik alanın dielektrik malzemeler üzerinde oluşturduğu etkiler; dielektrik sabiti, duygunluk, kutuplanabilirlik ve elektriksel kutuplanma

terimleri ile açıklanabilir. Bir maddenin elektriksel olarak ne kadar yalıtkan olduğunun ölçütü dielektrik sabiti değeriyle belirlenebilir.



**Şekil 2.6.** Bir vakum ve dielektrik malzeme için dielektrik sabiti ölçülmesi

Vakumun (boşluğun) potansiyel farkının, dielektrik malzemenin bulunduğu ortamdaki potansiyel farkına oranı o malzemenin dielektrik sabitini verir. Şekil 2.7’ de gösterildiği gibi birinci durumda vakum ikinci durumda dielektrik malzemenin kapasitansı ölçülür. Sabit bir potansiyel altında uygulanan kondansatörün levhaları arasına dielektrik bir malzeme yerleştirilirse potansiyel farkı düşer. Bunun nedeni dielektrik maddenin kutuplanması sonucunda oluşan kutuplanma alanının, uygulanan dış alana zıt yüklü olmasıdır. Vakumun (boşluğun) potansiyel farkının, dielektrik malzemenin bulunduğu ortamdaki potansiyel farkına oranı o malzemenin dielektrik sabitini verir. Dielektrik maddenin kutuplanması elektrik alan şiddetine bağlı değildir. Ancak maddeyi oluşturan moleküllerin özellikleri kutuplanmanın derecesine önemli ölçüde etki eder [24].

Polimerlerin dielektrik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda çoğunlukla, frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıp faktörünün değişimleri incelenmiştir. Dielektrik sabiti frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu alanda yapılan araştırma sonuçlarına göre; dielektrik sabiti, frekans arttıkça azalırken, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [25-26]. Polimerlerin dielektrik sabiti ise genellikle 2.0’den büyüktür.

Katı malzemelerin en önemli özelliklerinden biri dielektrik sabitidir. Katı malzemelerin dielektrik sabitleri, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine göre bulunur. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle 15ölüen15nmıştır [27].

$$E = C \frac{d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m<sup>2</sup>)

é: Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

ε<sub>0</sub>: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10<sup>-12</sup> F/m)

d: Numunenin çapı (m)

ε'': Dielektrik kayıp faktörü

## 2.8. Kompozitler

Kerpiçler, kil ve saman ile oluşturulmuş günümüz kompozit uygulamalarının ilk örneklerindedir. Aslında kil ve saman tek tek kullanıldıklarında kullanım açısından önemli bir işlev görmezken, bir arada kullanıldıklarında faydalı bir ürün haline gelirler. Bu fayda bazı durumlarda samanın kilin çatlamasını önlemede, bazı durumlarda ise kuru kilde oluşacak çatlakların ilerlemesini durdurmada etkilidir.

Modern kompozitlerin kullanılmaya başlaması reçinelerin cam fiberle takviye edildiği 1930' larda olmuştur. Bot ve uçakların yapısında fiberglas olarak adlandırılan cam kompozitler kullanılmıştır. Metallerden, seramiklerden yapılan matrislerin kullanıldığı yeni kompozit ürünlerin gelişimine bağlı olarak 1970'lerden itibaren kompozit uygulamaları artmıştır.

Kompozit, karıştırıldığında birbiri içinde çözünmeyen birden fazla maddeden oluşturulmuş, mikroskobik ya da makroskopik düzeyde bir araya getirilmiş yapı malzemeleridir. Bileşenlerden birisine takviye fazı, diğerine ise matris adı verilir. Takviye faz için kullanılacak malzemesi fiber, parçacık veya pul formatında olabilir. Matris faz için kullanılacak malzemenin yapısı genellikle süreklidir. Çelikle takviye edilmiş beton ve polimer/grafit gibi malzemeler kompozit sistemlere örnek olarak

verilebilir. Fiberlerle takviye edilmiş epokside kompozit malzeme olarak adlandırılır [28].

Kompozit malzemeler, değişik şekillerde sınıflandırılabilir. En yaygın olarak kullanılan sınıflandırma şekli, takviye elemanına ve matris elemanına göre yapılan sınıflandırmadır.

Takviye elemanına göre kompozit malzemelerin sınıflandırılmasına

- Parçacık takviyeli olan
- Elyaf takviyeli olan
- Tabakalı olan
- Karma olan kompozitler örnek olarak verilebilir.

Matris elemanına göre kompozit malzemelerin sınıflandırılmasına ise;

- Polimer matrisli olanlar
- Metal matrisli olanlar
- Seramik matrisli olanlar örnek olarak verilebilir [29].

Kompozit oluşturmadaki amaç birden çok malzemenin üstün özelliklerini tek bir malzeme toplamaktır. Kompozitler; düşük ağırlık, korozyon direnci, yüksek yorulma mukavemeti, üstün termal iletkenlik, ayarlanabilir elektriksel iletkenlik gibi özellikleri sebebiyle uçak yapımından tıbbi ekipmana, sensör teknolojisinden uzay araçlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir.

### **2.8.1. Polimer kompozitler**

Kompozit üretiminde en çok faydalanılan kompozit türü, polimer matrisli kompozitlerdir. Polimer matris kompozitlerin; fabrikasyon işlemleri kolay olup korozyon karşı dayanıklıdır. Performansı yüksek polimer matris kompozitlerin çok çeşitli dallarda tercih edilen malzeme olmalarının nedeni hafif olmaları, korozyona dirençli olmaları, yorulmaya dayanıklı olmaları ve montajlarının kolay olmalarıdır. Uzay araçlarında, uçaklarda, elektronik malzemelerde, medikal ürünlerde ve ev malzemeleri gibi alanlarda kullanılırlar. Kompozit malzemeler üstün mekanik özelliklerinden dolayı yapısal ürünlerde geniş kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca, kompozitlerin kullanım alanlarının giderek artmasının önemli nedenleri arasında düşük ve ayarlanabilen termal genleşme katsayısının olması ve yüksek termal iletkenlik göstermeleri sayılabilir. Polimerik matrisler, termoset, elastomer ve

termoplastik matrisler olarak üç grupta incelenir.

Termoset plastiklerin uzun ömürlü ve ısıya dayanıklı olmalarının sebebi kurlenmiş veya çapraz bağlı bileşikler olmalarıdır. Termoset matrisli malzemeler yeniden işlenemez veya şekillendirilemez. Termoset matrisli malzemeler ısıtıldığında katı hale dönüşür ve tekrar eski hale getirilemezler. Termoset matrisli malzemeler kimyasal ve faz değişimine uğrayarak, polimer zincirler arasında çapraz bağlar oluşur. Bu tür yapılar ısıtılsa veya basınç uygulansa dahi akmaya karşı dirençlidir. Tekrar soğutma ve ısıtma yapılarak polimer eski haline döndürülemez.

Elastomer matrisler genellikle termoset yapıları polimerlerdir. Elastomeriklerde kütleme işlemi sırasında polimer zincirler arasında çapraz bağlar oluşur. Esnek olmaları ve elastik yapıları elastomerik matrislerin en önemli özellikleri arasındadır. Bu tür matrisli polimerler oda sıcaklığında gerdirildiğinde mevcut uzunluğuna göre en az iki katı kadar uzar, gerilim ortadan kalkarsa hemen eski boyutuna dönerler.

Termoplastikler polimer matris kompozit endüstrisinde diğer türlere göre az kullanılan plastikler grubu olarak bilinirler. İşlenme sırasında reaksiyona girmedikleri için reaktif olmayan katı madde olarak kullanılırlar. Termoplastik maddeler ısıyla şekillendirilir. Soğutulup tekrar ısıtılsa tekrar şekillendirilebilirler.

Geleneksel dolgulu polimerler veya polimer karışımlarına alternatif olarak polimer matrisli kompozitler gösterilebilir. Bu tür kompozitlerde matris olarak polimerik bir malzeme kullanılmıştır. Takviye fazı matris içine dağıtılan mikro ya da makro büyüklükte ikinci fazdır. Takviye fazın boyutlarının çok küçük olması geleneksel kompozitlere göre nanokompozitlerin arayüz-hacim oranında önemli oranda artış olmasını sağlar. Bu özellik sayesinde malzemenin özelliğinde herhangi bir bozulma olmaz [29].

Geçmişte, iletken dolgu maddeleri ile polimerlerin termal iletkenliğinin iyileştirilmesine yönelik araştırmalar bilim insanları tarafından araştırılmıştır [30-33]. Yüksek mekanik mukavemet, yüksek termal iletkenlik ve uyarlanabilir elektronik konfigürasyon gibi mükemmel özelliklere sahip karbon nanotüp, grafit, grafen gibi karbon bazlı malzemeler, termal iletkenliklerini arttırmak için farklı polimer matrislerine eklenmiştir. Diğerlerinin yanı sıra, grafit, özellikle genişletilmiş grafit, diğer karbon allotroplarına kıyasla nispeten düşük bir maliyetle bol miktarda bulunması ve hafifliği nedeniyle daha çok ilgi görmüştür [34-36].

Polimerlerin uygulamalarını genişletmek için, gerekli işlevselliğe sahip

uygun bir dolgu maddesinin polimerlere dahil edilmesiyle elde edilen kompozitler, düşük maliyetlerinden dolayı her geçen gün önem arzetmektedir. Bazı polimerler, seramik ve çeliğe kıyasla elektriksel, termal ve mekanik özellikler açısından yetersiz kalırlar. Bu tür polimerik malzemeler uygun bir dolgu malzemesiyle birleştirildiğinde özellikler açısından üstün bir performans sergileyebilirler. Bununla beraber, hafiflik ve farklı şekillere dönüştürülebilme gibi polimerlerin benzersiz özellikleri, onları çeşitli uygulamalar için uygun adaylar haline getirir. Diğer dolgu maddelerinin yanı sıra grafit, yüksek termal ve elektrik iletkenliği, düşük termal genişleme katsayısı, olağanüstü termal direnç, yüksek termal şok direnci, geliştirilmiş sertlik ve artırılmış mukavemet gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Çeşitli uygulamaları karşılamak için bol miktarda bulunur ve kolayca işlevselleştirilir. Grafit ve/veya kompozitlerinin ısıl iletkenliği iyi olduğu için devre kartlarında, makineler gibi ısıl iletkenlik talep edilen malzemelerde kullanımı büyük önem taşımaktadır [34-37].

### **2.8.2. Polimer matrisli kompozitlerin hazırlama yöntemleri**

Polimer matrisi içerisinde takviye fazının dağılımındaki en büyük katkı, kompozit hazırlanırken seçilen hazırlama yöntemine dayanır. Polimer matrisli kompozitlerin hazırlanmasında, genel olarak çözeltide birleştirme (harmanlama), eriyik karıştırma ve yerinde polimerizasyon olmak üzere üç yöntem kullanılır.

#### **2.8.2.3. Çözeltide birleştirme**

Hazırlanması sırasında özel bir araç gereç gerektirmediği ve büyük ölçekli üretim yapmak için uygun olmasından dolayı çözeltide birleştirme işlemi, en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde polimerler, su, aseton, kloroform, diklorometan ve 18ölün gibi organik çözücüler içinde çözünerek polimer kompozitler elde edilir. Bu yöntemde hazırlanan malzemenin uygun bir bileşimde birleşmesi için, ısıtma ve mekanik veya ultrasonik karıştırma yapılır. Son olarak çözücü buharlaştırma veya çöktürme ile ayırma işlemi yapılarak kompozit malzeme elde edilir.

**2.8.2.2. Eriyik karıştırma**

Termoplastik polimer kompozitlerin hazırlanması sırasında sıcaklık yükselttilip, büyük kesme kuvveti uygulanarak eriyik karıştırma işlemi yapılır. Grafen veya türevleri enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplama teknikleri ile erimiş halde bulunan polimer matrisi içine karıştırılır. Eriyikte karıştırma yöntemi kullanılarak kompozit hazırlanırken çözücüye ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde kolay şekil verilme ve verimliliğin yüksek olması gibi avantajlar vardır.

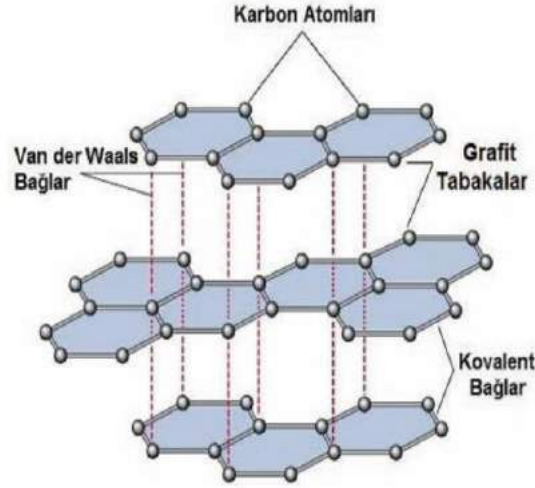
**2.8.2.3. In situ polimerizasyon tekniği (yerinde polimerizasyon)**

Yerinde Polimerizasyon (In Situ Polimerizasyon), monomerlerin ortamda bulunan takviye malzemesi varlığında polimer oluşturması yöntemine dayanır. Bu yöntem polimer matrisinde homojen dağılan grafen bazlı kompozitlerin hazırlanması için çok kullanılan bir yoldur. Bu yöntemde dispers edilen takviye malzemesi, matris malzemesi olarak kullanılacak monomerle birlikte uygun bir çözücüde karıştırılır ve ya bir başlatıcı eklenerek ya da ısı/radyasyon etkisiyle polimerizasyonun başlatılması sağlanır. Bu yöntem kullanılarak polistiren (PSt)/grafen, poli(metil metakrilat) (PMMA)/genleşmiş grafit gibi polimer kompozitleri hazırlanabilmektedir [38].

**2.9. Grafit**

Grafit, yapısı ardışık grafen levha katmanlarından (karbon) oluşan ve termal, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi gören karbon bazlı katmanlı bir malzemedir. Yunanca yazmak anlamına gelen “Grafit”, oldukça yumuşak bir yapıya sahip olan, yağsı dokunumlu, ince levhalar şeklinde bükülme özelliği bulunan, sertliği 1, yoğunluğu  $2 \text{ g/cm}^3$  civarında olan bir maddedir. Aslında çizgi rengi; kül rengi olmasına rağmen griden siyah renge doğru değişen tonları bulunur. Grafitin yanma sıcaklığı oksijenli ortamda yaklaşık  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Normal koşullarda  $3500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar yanmayan maddedir. Grafitin erime sıcaklığı  $3927 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Ancak erime sıcaklığına geldiğinde sıvı hale geçmeden doğrudan gaz hale geçen bir maddedir. Normal şartlarda kararlı olup kimyasal bozunmaya karşı dayanıklıdır. Grafit kömür ve diğer organik bileşikleri oluşturan ana elementtir. Yerkabuğunda yaklaşık % 0,2 oranında bulunur. Karbon © elementi, periyodik tabloda 4A grubunda yer alan ametal bir element olup, elmas ve grafit, karbon elementinin doğadaki

allotroplarıdır. Hekzagonal kristal yapıya sahip olan grafit elementinde karbon atomları üst üste sıralanmış, geniş ve yassı levhalar halinde iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Grafit iyi bir yağlayıcıdır. Bu özelliği karbon levhaların birbirlerinin üzerinden kolayca kaymasından kaynaklanır.



**Şekil 2.7.** Grafitin Kimyasal Yapısı

Şekil 2.7’de yapısı verilen grafit elementinin çok iyi ısı iletkenliği, çok iyi elektrik iletkenliği bulunur. Isıya dayanıklı olan bir maddedir. Grafit kullanım alanı çok geniş olan bir maddedir. Grafit karbon oranı yüksek ise elektrik bataryaları ve kuru pil üretiminde, çelik ve metalurji sanayiinde, elektrot yapımında, kalem uçlarında ve atomik grafit olarak da reaktörlerde kullanılır. Karbon oranı düşük olan grafit kaplamalarda, döküm işlemlerinde, boyada ve gres yağlarının üretimde kullanılabilir. Ateş ve asitlere karşı dayanıklı olması nedeniyle grafit, döküm sanayiinde ve laboratuvar malzemeleri üretiminde de kullanılır. Ateşe dayanıklı siyah renkli boyaların üretilmesinde de grafit kullanılır. Elektriği iyi iletmediği için elektrotlarda, pil çubuklarında ve elektronik alet üretilmesinde de kullanılmaktadır. Lastik, balata, motor yağı gibi katkı maddesi yapımında da grafit kullanılır [39,40].

Grafit doğal ve sentetik grafit olmak üzere iki türe ayrılır. Doğal olarak bol miktarda bulunan grafit, jeolojik ortama bağlı olarak amorf, pul ve yüksek kristalli olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Amorf grafit, jeolojik koşullara bağlı olarak %25 ile %85 arasında değişen bir grafit içeriğine sahiptir. Grafitin sıklıkla kullanıldığı farklı uygulamalar olmuştur. Bununla birlikte, kullanımı saflık derecesine bağlıdır.

Pul grafit, metamorfik veya magmatik jeolojik ortamlarda oluşur. %80-90 grafit ile sonuçlanan köpük yüzdürme yoluyla elde edilir. Pul grafit, amorf grafitte kıyasla daha az miktarda bulunur ve iyi elektriksel özelliklere sahiptir. İkincil çelik üretimi, yağlayıcılar, kurşun kalemler gibi çeşitli grafit uygulamalarında kullanılmıştır. Neredeyse tüm dünyada bulunmasına rağmen, kristal (Damar/topak) grafit ticari olarak Sri Lanka'da çıkarılmaktadır. Saflığı %90'ın üzerindedir. Bu nedenle, iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Damar grafiti, piller, yağlayıcılar, taşlama taşları ve toz metalurjisi gibi farklı uygulamalarda kullanılabilir. Sentetik grafit, kömür, petrol ve sentetik veya doğal organik kimyasallar gibi karbonlu öncülerin inert atmosferde 2400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda işlenmesiyle üretilir. Sentetik grafit ayrıca elektro-grafit ve yapay grafit olmak üzere ikiye ayrılabilir. Elektro grafit, kömür katranı ziftinden ve elektrikli fırında kalsine edilmiş petrol ziftinden üretilen saf karbon şekilli bir grafit iken yapay grafit, 2800°C'de kalsine edilmiş petrol ziftinin ısı işleminde kaynaklanır. Genel olarak, sentetik grafit düşük yoğunluğa, yüksek elektrik direncine ve gözenekliliğe sahiptir. Sentetik grafit, enerji depolama, karbon fırçalar ve havacılık gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır [41].

### **2.10. Grafit İçerikli Polimer Kompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Yetgin ve arkadaşları 2020 yılında grafit içerikli polipropilen kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada polipropilen polimerine kompozit oluşturmak üzere ağırlık olarak %1, %3, %5 ve %10 oranlarında grafit eklemişler ve Polipropilen/grafit kompozit granüllerini çift vidalı ekstruder de elde etmişler. Enjeksiyon kalıplama tekniği ile çekme ve aşınma numuneleri elde edilmiştir. Farklı oranlarda grafit katılmış olan polipropilen kompozitlerin aşınma ve sürtünme davranışları pim-disk sisteminde ve kuru ortam şartları altında farklı hız ve yükler altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, polipropilen polimerine eklenen grafit ile çekme dayanımının azaldığı, çekme modülünün artmış olduğu görülmüştür. Ayrıca grafit katkılı polipropilen kompozitin aşınma oranı ve sürtünme katsayısı uygulanan yük ve kayma hızından etkilenmediğini gözlemlemişlerdir [42].

Arslan'ın 2019 yılında yaptığı tez çalışmasında; döküm poliamidin

endüstride ki üretim yöntemi ile pilot ölçekli reaktörde poliamid üretimi gerçekleştirirken, bu polimere çeşitli oranlarda grafit katarak, eklenen grafit oranına göre polimerin mekanik özelliklerinde oluşan değişimleri incelemiştir. Grafit oranı arttıkça katılaşma ve jelleşme süreleri artarken, grafit oranı değişikliğinin kompozit sertliğinde çok önemli bir değişime neden olmadığını belirlemiştir. Grafit oranının artmasıyla darbe, akma, kopma dayanımlarında azalmalar tespit etmiştir. Eklenen grafitin oranı %3'e kadar olduğu zaman aşınma dayanımında yükselme sağladığını tespit etmiş, oran %3'ten fazla olduğunda ise dayanımın değişmediğini görmüştür [43].

Gündoğan ve arkadaşları 2020 yılında grafen eklenmiş polistiren kompozitlerinin mekanik, yapısal ve ısı özelliklerini incelemiştir. Yapılan bu çalışmada polistiren polimerine yüzde 0,1, 0,2 ve 0,3 ağırlık oranlarında grafen eklenmiş ve plastik enjeksiyon yöntemiyle plaka şeklinde numuneler üretilmiştir. Üretilen polistiren/grafen kompozit numunelerine TGA, SEM, AFM, sertlik analizi ve çekme testi yapılmıştır. Üretilen malzemelerin ısı özellikleri incelendiğinde eklenen grafen takviyelerin polistirenin özelliklerinde belirgin bir değişim yapmadığı görülmüştür. Uygulanan mekanik testlerde ise grafen nano takviyelerin kompozitlerin mekanik özelliklerine olumlu yönde etki yaptığı görülmüştür [44].

Akbaş 2019 yılında yaptığı tez çalışmasında grafit ve vaks katkılı poliamid 6 kompozitlerin dielektrik, iletkenlik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Poliamid 6/ %5 Grafit kompozitin yüksek frekanslarda dielektrik malzeme olarak kullanılamayacağını ancak iletken polimer kompozit olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir. Vaks katkısının malzemeye kopma ve kırılma direnci kazandırdığını fakat dielektrik özelliklerini çok etkilemediğini, polimerin iletkenliğine katkısının yüzde 1,62 civarlarında kaldığını gözlemlemiştir [45].

Duyar 2013 yılında yaptığı tez çalışmasında polistiren nanokompozitlerin hazırlanması için tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemi kullanmıştır. DSC, TGA gibi yöntemlerle polistiren nanokompozitlerin ısısal analizlerini yapmıştır. Polistirenin üretime sokulması ve sıcaklığının artırılması ve azaltılmasının herhangi bir bozunmaya yol açmadığını görmüştür. %15 oranında organokil katkının kullanılmasıyla hazırlanan numunelerin %10 oranında katkının kullanılmasıyla hazırlanan numunelerden daha iyi ısısal özellik gösterdiğini tespit etmiştir [46].

Bağatır 2018 yılında yaptığı tez çalışmasında grafenin kompozit

malzemelerin çekme dayanımı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Epoksi malzemeye grafen takviyesi sonucunda kompozitler üzerinde önemli oranda mukavemet artışı sağladığını tespit etmiştir. Epoksi malzemeye % 0,2'ye kadar grafen takviyesinin, malzemenin çekme dayanımını artırdığını ancak daha fazla oranda eklenince bu artışın düşüşe geçtiğini tespit etmiştir. En yüksek çekme dayanımını % 0,2 grafen takviyeli epoksi kompozitte olduğu gözlemlenmiştir [47].

Yılmaz 2019 yılında yaptığı tez çalışmasında grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren polivinil alkol (PVA) nanokompozit filmler ve grafen içeren epoksi nanokompozitler üretmiştir. Yaptığı analiz ve testler sonucunda, GO ve rGO'nun PVA ve grafenin epoksiye ilave edilmesi ile, nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin, elastisite modülünün, maksimum gerilme değerlerinin, ışık absorpsiyonunun arttığı ve termal özelliklerinin iyileştiğini gözlemiştir [48].

Luhar ve arkadaşları 2022 yılında Poli(metil metakrilat) ve grafit içeren plastik çip elektrotunu, basit çözelti fazı karıştırma ve ardından çözücü buharlaştırma ile ürettikleri bir kompozitle hazırlamışlardır. Bu çalışmada soğuk plazma tedavisi yoluyla dolgunun üzerindeki pasifleştirici yüzeysel polimer tabakasının çıkarılmasıyla plastik çip elektrotunun toplam iletkenliğinde iki kattan fazla artış olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca plastik çip elektrotunun geliştirilmiş elektroaktivitesi, döngüsel voltametri ile kanıtlanmıştır [49].

Liu ve arkadaşları 2016 yılında yaptığı çalışmada; PMMA-grafit kompozitlerinin yalıtkan-iletken geçişleri ve reolojik özellikleri araştırmıştır. Erimiş halde tavlama süresinin artmasıyla kompozitlerde elektriksel iletkenliğin arttığı bulmuştur. Ayrıca, saf PMMA ve kompozitlerin reolojik özelliklerinin frekans tepkisi, lineer-viskoelastik durumda farklı sıcaklıklarda incelemiştir. PMMA matrisinin farklı sıcaklıklarında sıfır kesme viskozitelerinden hesaplanan akış aktivasyon enerjisinin, incelenen konsantrasyon aralığında ve elektrik alanında dolgu maddesinden etkilenmediğini bulmuştur [50].

Pramoda ve arkadaşları 2010 yılında yaptığı bir çalışmada; farklı oranlarda grafit içeren nanokompozitler eriyikte birleştirme tekniğiyle sentezlemiştir. Mikroskopik gözlemler PMMA matrisi boyunca grafitin yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilediğini göstermiştir. TGA sonuçlarından matrise grafitin eklenmesiyle PMMA'nın termal kararlılığında önemli bir iyileşmeye yol açtığı belirlemiştir. Ayrıca dinamik mekanik termal analiz sonuçları 25-150 °C sıcaklık aralığında

depolama modülünde önemli bir gelişme göstermiştir. Grafitin az miktarda PVDF ile kaplanmasının PMMA nano kompozit modülündeki gelişmeyi 1°C'den daha da genişlettiği bulunmuştur [51].

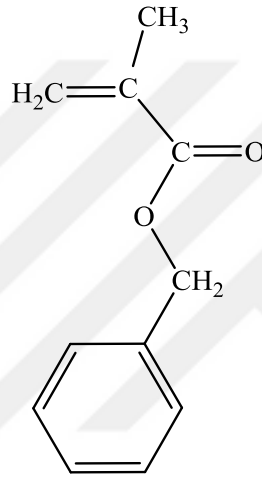
Torgut ve arkadaşları 2019 yılında 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile N-izopropilakrilamid (NIPAM)' in farklı oranlarda bir seri kopolimer hazırlayarak bunların termal davranışlarını incelemişler. Ayrıca bu kopolimerlerin ve grafit ile hazırlanan kompozitlerinin 10-20 kHz aralığında empedans analizörü kullanılarak dielektriksel özelliklerini de araştırmışlar. Kopolimerler için dielektrik sabiti değerinin 1 kHz de 3.3 ila 4.01 aralığında değiştiği belirlenirken, bu değer yaklaşık %10 grafit katkılı kompozitler için yaklaşık 10 kat fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde dielektrik kayıp faktörü ve iletkenlik değerlerinin de saf kopolimerlere göre kompozitlerde oldukça yüksek çıktığını bulmuşlardır. Ağırlıkça %10 grafit katkılı kompozitlerin iletkenlik değerlerinde önemli bir artış görülmüş ve kompozitin yarı iletken hale geldiği tespit edilmiştir. Tüm polimerler için grafit oranının artmasıyla (%8, 9 ve %10) kompozitlerin elektriksel özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir [52].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

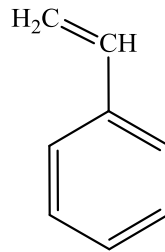
##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

**Benzil metakrilat:** Poli (benzil metakrilat) P(BzMA) oluşturmak için monomer olarak kullanıldı. Mol kütlesi 176,21 g/mol'dür.



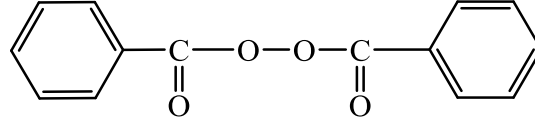
Şekil 3.1. Benzil metakrilat

**Stiren:** Polistiren P(St) oluşturmak için monomer olarak kullanıldı. Mol kütlesi 104,15 g/mol'dür.



Şekil 3.2. Stiren

**Benzoil peroksit:** Serbest radikalik katılma Polimerlerin üretiminde kullanılan bir başlatıcı maddedir. Mol kütlesi 242,23 g/mol'dür.



**Şekil 3.3** Benzoil peroksit

**Diklormetan:** Polimeri çözmek amacıyla kullanılan çözücü, Sıgma Aldrich' den temin edildi. Mol kütlesi 84,93 g/mol'dür.

**1,4-Dioksan:** Polimer oluşumunda çözücü olarak kullanıldı. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> kapalı formülüne sahiptir. Mol kütlesi 88,11 g/mol'dür.

**Etil alkol:** Polimerizasyondan sonra çöktürme işlemi için kullanıldı. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kapalı formülüne sahip ve mol kütlesi 46 g/mol 'dür.

**Argon gazı:** Polimerizasyon reaksiyonlarında polimer tüpünde hazırlanan polimer çözeltideki oksijeni yok etmek için kullanıldı.

**Grafit:** Kompozit oluşturmak amacıyla katkı maddesi olarak kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan araç ve gereçler

- 1- Elektronik Terazı: Ohaus Corporation PA214C, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 2- Polimerlerin TGA eğrilerini almak için Perkin Elmer marka SII 7300 model TGA/DTA cihazı.
- 3- Ürünlerin kurutulması için Elektro-Mag M 50 model Etüv, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 4- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR Spektrometre. Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 5- <sup>1</sup>H-NMR spektrumları almak için Bruker 400 MHz AVIII 400. Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.

- 6- Karıştırma işlemleri için Velp Scientific HSC marka magnetik karıştırıcı, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 7- Polimerleşme için yağ banyosu, vazelin ve termostat, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 8- Cam malzeme olarak; farklı büyüklükte polimerleşme tüpleri, havan, mezür, huni, termometre, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, süzgeç kağıdı, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- 9- Çözücüleri uzaklaştırmak amacıyla Heidolph marka evaporatör kullanıldı, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.

### **3.2. Yöntem**

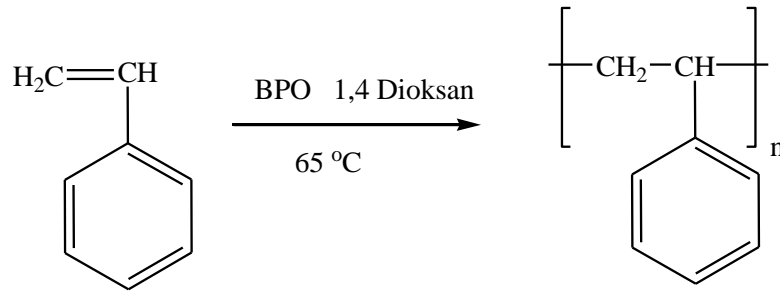
#### **3.2.1. Stiren ve Benzil metakrilat monomerlerin saflaştırılması**

Stiren ve benzil metakrilat monomerlerinin homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonunu gerçekleştirmeden önce her iki monomerin içerisinde bulunan hidrokinon monomerlerden uzaklaştırıldı. Bu amaçla 20 mL stiren bir ayırma hunisine alındı ve üzerine 60 mL dietil eter ilave edildi. Daha önce hazırlanan %5 lik NaOH çözeltisinin 15 mL ile monomer çözeltisi ayırma hunisi içerisinde iyice karıştırıldı. Dietil eter fazı ile su fazı ayrılincaya kadar beklendi ve dietil eter içerisinde ki monomer fazı ayrı bir kaba alındı. Hidrokinonu tamamen uzaklaştırmak için bu işlemler üç defa daha tekrarlandı. Bazik olan monomer çözeltisini nötralleştirmek için aynı işlemler su ile de üç defa tekrar edildi. Monomer çözeltisinden suyu uzaklaştırmak için çözelti içerisinde susuz MgSO<sub>4</sub> ilave edildi ve bir gece buzdolabında bekletilerek süzüldü. Monomer çözeltisinden dietil eteri uzaklaştırmak için vakum altında evaporatörde buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi ve elde edilen saf monomer buzdolabında saklandı. Benzil metakrilat monomerinin de saflaştırma işlemleri yukarıda kullanılan prosedüre göre yapıldı.

#### **3.2.2. Polistiren homopolimerinin P(St) sentezi**

Stiren monomerinin polimerleşme reaksiyonunda serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Bir polimerizasyon tüpüne 1 g stiren monomeri konuldu. Monomerin bulunduğu tüpün içine 0.01 g (monomerin ağırlıkça %1'i) benzoil peroksit başlatıcı ve çözücü olarakta 3 g 1,4 dioksan çözücüsü eklendi. Çözeltinin içinden argon gazı geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerleşme reaksiyonu

için tüp 65 °C' de bulunan yağ banyosu içinde 24 saat bekletildi. Polimerleşme reaksiyonu sonlandırıldıktan sonra polimer çözeltisine çözelti viskoz olduğu için akışkanlık sağlamak amacıyla diklor metan çözücüsü ilave edildi. Oluşan polimeri çöktürmek amacıyla karışımın 10 katı soğuk etil alkol bir behere konularak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu sırada polimer çözeltisi çöktürücü içerisine damla damla ilave edilerek polimerin çökmesi sağlandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Üretilen polimer tartılmadan önce açık havada kurumaya bırakıldı. Sonra da vakumlu etüv kullanılarak 40 °C' de kurutuldu. Elde edilen stiren homopolimerin FT-IR spektroskopisiyle yapısal karakterizasyonu, TGA-DTA cihazıyla da termal karakterizasyonuna yapıldı. Polimerlerin IR spektrumları ATR başlık kullanılarak katı olarak alındı. Yapılan reaksiyona ait sentez şeması Şekil 3.4' te gösterildi.

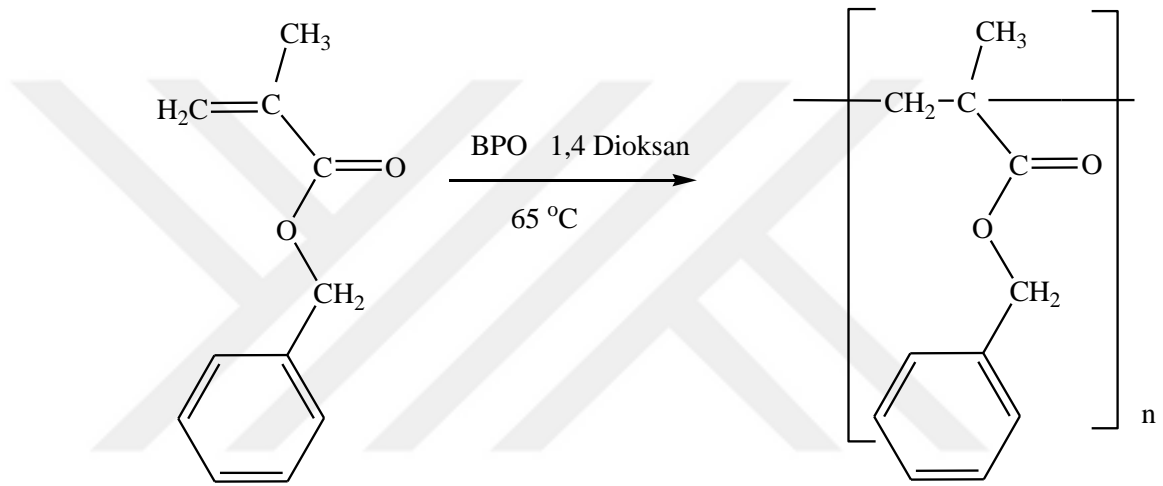


Şekil 3.4. P(St) homopolimerin sentezi

### 3.2.2. Poli (benzil metakrilat) homopolimerinin P(BzMA) sentezi

Benzil metakrilat monomeri de serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edildi. Sentez için bir polimerizasyon deney tüpüne 1,065 g benzil metakrilat monomeri konuldu. Bunun üzerine 0.016 g (monomerin ağırlıkça %1'i) Benzoil peroksit başlatıcısı ve çözücü olarak ta 3,2 mL 1,4 dioksan eklendi. Hazırlanan polimer çözeltisinden argon gazı geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerleşme reaksiyonu için deney tüpü 65 °C' de bulunan yağ banyosunda 14 saat bekletildi. Polimerleşme reaksiyonu sonlandırıldıktan sonra polimer çözeltisine viskoz olduğu için akışkanlık kazandırmak için diklor metan çözücüsü eklendi. Oluşan polimer maddeyi çöktürmek amacıyla bu karışımın 10 katı soğuk etil alkol çöktürücüsü bir behere konulup manyetik karıştırıcı ile karıştırılma işlemine

başlandı. Polimer çözeltisi damla damla çöktürücüye eklenerek çöktürüldü. Aynı işlem safsızlıkları gidermek amacıyla bir kaç kez tekrarlandı. Elde edilen polimer önce açık havada kurutuldu. Ardından sabit tartıma gelinceye kadar vakumlu etüv kullanılarak 40 °C’ de kurutuldu. Sentezlenen homopolimerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ile yapıldı. TGA-DTA ikili sistemi kullanılarak da termal karakterizasyonu yapıldı. Polimerlerin IR spektrumları ATR başlık kullanılarak katı olarak alındı. Poli (benzil metakrilat) homopolimerin sentez şeması Şekil 3.5’ te gösterildi.



Şekil 3.5 P(BzMA) homopolimerinin sentezi

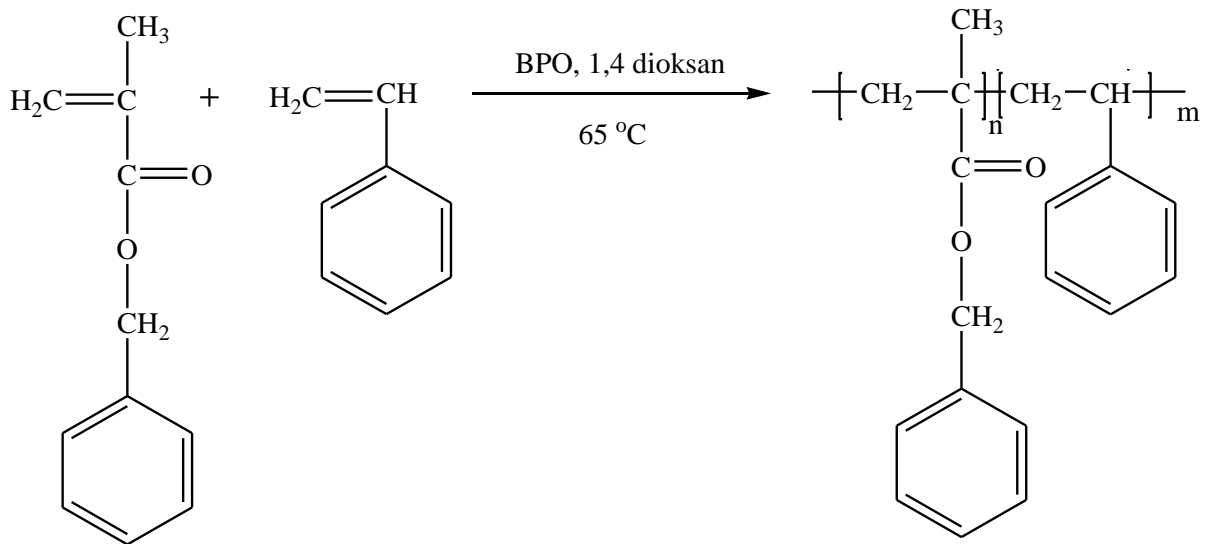
### 3.2.3. Poli (benzil metakrilat-ko- stiren) kopolimerinin P(BzMA-ko-St) sentezi

Stiren ile benzil metakrilat monomerlerinin, molca değişik yüzdelerde kopolimerleşme reaksiyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemine göre yapıldı. Bu amaçla kullanılan monomer miktarı, başlatıcı ve çözücü miktarları Tablo 3.1’de verilmiştir. Vidalı kapaklı polimerizasyon tüpleri kullanılarak Tablo 3.1’de verilen miktarlara göre molca üç farklı oranda kopolimerler hazırlandı. Bu amaçla üç adet tüpe tablolarda belirtilen miktarlarda benzil metakrilat ve stiren monomerleri konuldu. Tüplerin içine sırasıyla başlatıcı olarak benzoil peroksit (monomer miktarları toplamının ağırlıkça % 1’i oranında) ve monomer miktarlarının üç katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü eklendi. Polimer çözeltisi içinden argon gazı geçirildikten sonra, polimer tüpleri kapatılarak 65 °C’ de bulunan yağ banyosunda 18 saat süreyle polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi.

Tablo 3.1 Kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	BzMA		St		BPO (g)	BzMA (%) Mol	St(%) Mol
	g	mol	g	mol			
P(BzMA0.17- ko-St)	0.352	$2 \times 10^{-3}$	0,624	$6 \times 10^{-3}$	0.0097	25	75
P(BzMA0.33- ko-St)	0.880	$5 \times 10^{-3}$	0.520	$5 \times 10^{-3}$	0.014	50	50
P(BzMA0.64- ko-St)	0.844	$4,8 \times 10^{-3}$	0.166	$1,6 \times 10^{-3}$	0.010	75	25

Polimerleşme reaksiyonu sonlandırıldıktan sonra çöktürme işlemi etil alkolde yapıldı. Polimerin çöktürülmesi ve kurutulmasında homopolimerlerin sentezi için kullanılan prosedür uygulandı. Kopolimerin FT-IR, 1H-NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal karakterizasyonu, TGA-DTA ikili sistemiyle de termal karakterizasyonu yapıldı. Polimerlerin IR spektrumları ATR başlık kullanılarak katı olarak alındı. Poli(BzMA-ko-St) polimer sistemi için reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.6 P(BzMA-ko-St) kopolimerinin Sentez Şeması

**3.2.4. Poli(benzil metakrilat-ko-stiren)/ Grafit kompozitlerinin sentezi**

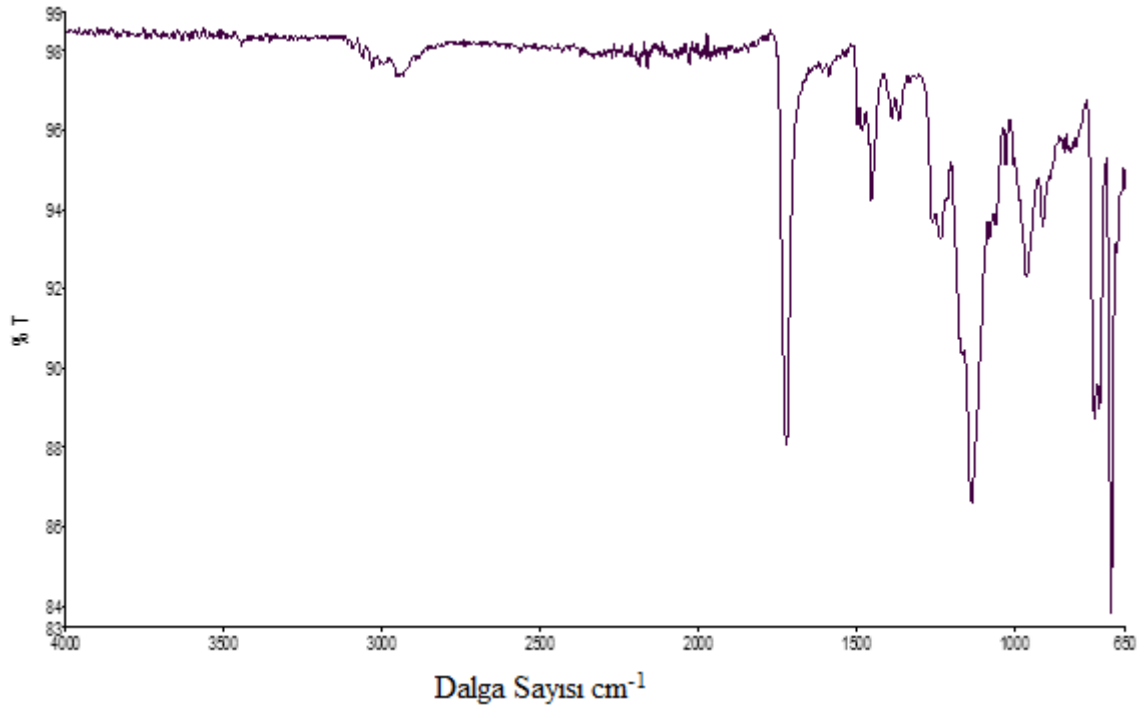
Poli (benzil metakrilat-ko-St) kopolimerleri üç farklı oranda sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerden P(BzMA0.33-ko-St) kopolimeri kullanılarak grafit ile ağırlıkça %1, %5 ve %10 olmak üzere üç farklı oranda kompozitleri çözeltide birleştirme yöntemiyle hazırlandı. Bu amaçla üç ayrı behere 0,4'er gram P(BzMA0.33-ko-St) kopolimeri bırakıldı ve 10 mL diklor metan çözücüsü içerisinde çözünmesi sağlandı. Bu işlemde ayrı olarak, üç ayrı beher içerisine kullanılan polimer miktarının kütlece %1, %5 ve %10'u oranlarında grafit konuldu ve üzerlerine 20' şer mL diklor metan çözücüsü eklendi. Ultrasonik pen yardımıyla iki saat boyunca grafitlerin dispers olmaları sağlandı. Hem P(BzMA0.33-ko-St) kopolimeri için hem de grafit için gerekli işlemler bittikten sonra kopolimer çözeltileri, ayrı beherler içerisinde bulunan ve iyice dispers olan grafit çözeltileri içerisine aktarıldı. Polimer-grafit kompozitleri, önce ultrasonik pen yardımıyla iki dakika süreyle karıştırıldı. Daha sonra bu kompozitler bir gece boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu işlemler bittikten sonra her bir polimer grafit kompozitinin çözücüsü döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen Poli(benzil metakrilat-ko-stiren)/Grafit (P(BzMA0.33-ko-St)/G) kompozitleri önce açık havada, sonra da vakumlu etüvde 40 °C'de kurutuldu. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopik yöntemiyle, termal karakterizasyonu ise TGA-DTA ikili sistemiyle yapıld

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. P(BzMA) ve P(St)' nin Karakterizasyonu

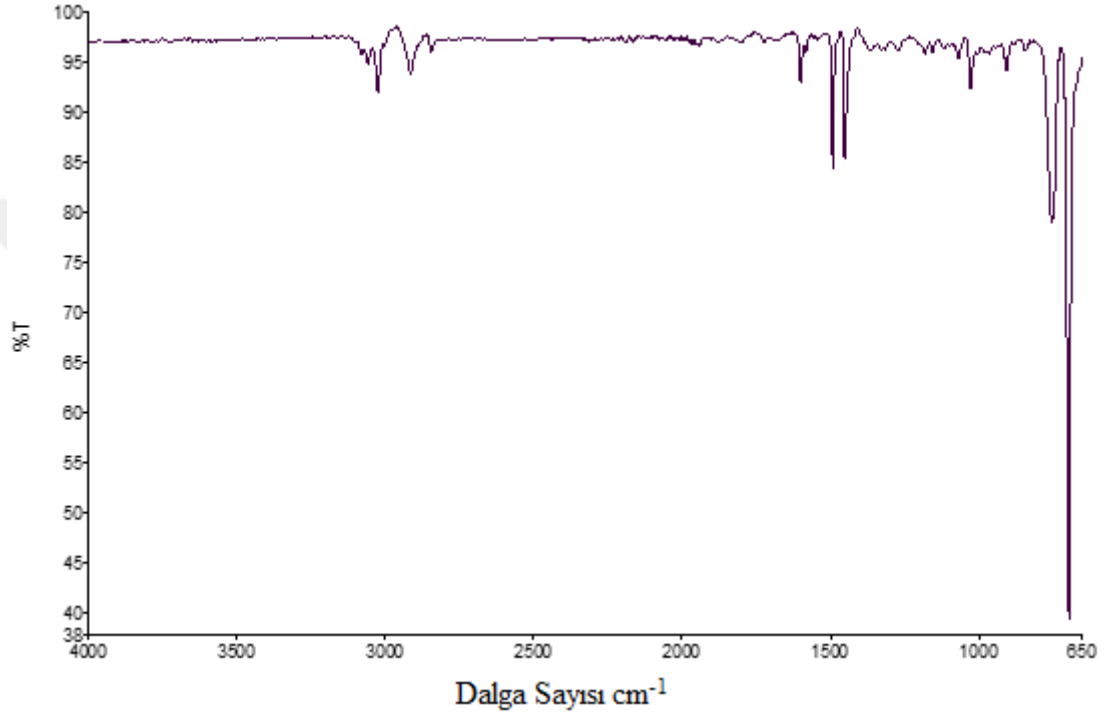
Sentezlenen P(BzMA) ve P(St) polimerlerinin yapısal karakterizasyonları FT-IR spektroskopik yöntemiyle yapıldı. FT-IR spektrumları ATR başlıkla katı olarak alındı. P(BzMA)' nın FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de P(St)' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.2' de verilmiştir.

Şekil 4.1' de ki P(BzMA)'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3030-3090  $\text{cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2880 ile 2980  $\text{cm}^{-1}$  arasında metil ve metilen gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1721  $\text{cm}^{-1}$  de ester karboniline ait gerilme titreşimi, 1602, 1495 and 1451  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C ye ait gerilme titreşimleri ve 694  $\text{cm}^{-1}$  de monosübstitüe benzene ait aromatik C-H gerilme titreşimleri P(BzMA) homopolimerini karakterize eden temel piklerdir.



Şekil 4.1 P(BzMA) nın FT-IR spektrumu

Şekil 4.2’ de ki FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3022-3083\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri,  $2850$  ile  $2917\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H gerilme titreşimleri,  $1598$ ,  $1491$  and  $1447\text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C ye ait gerilme titreşimleri ve  $690\text{ cm}^{-1}$  de monosüstitüe benzene ait aromatik C-H gerilme titreşimleri P(St) homopolimerini karakterize eden temel piklerdir.



Şekil 4.2 P(St) nin FT-IR spektrumu

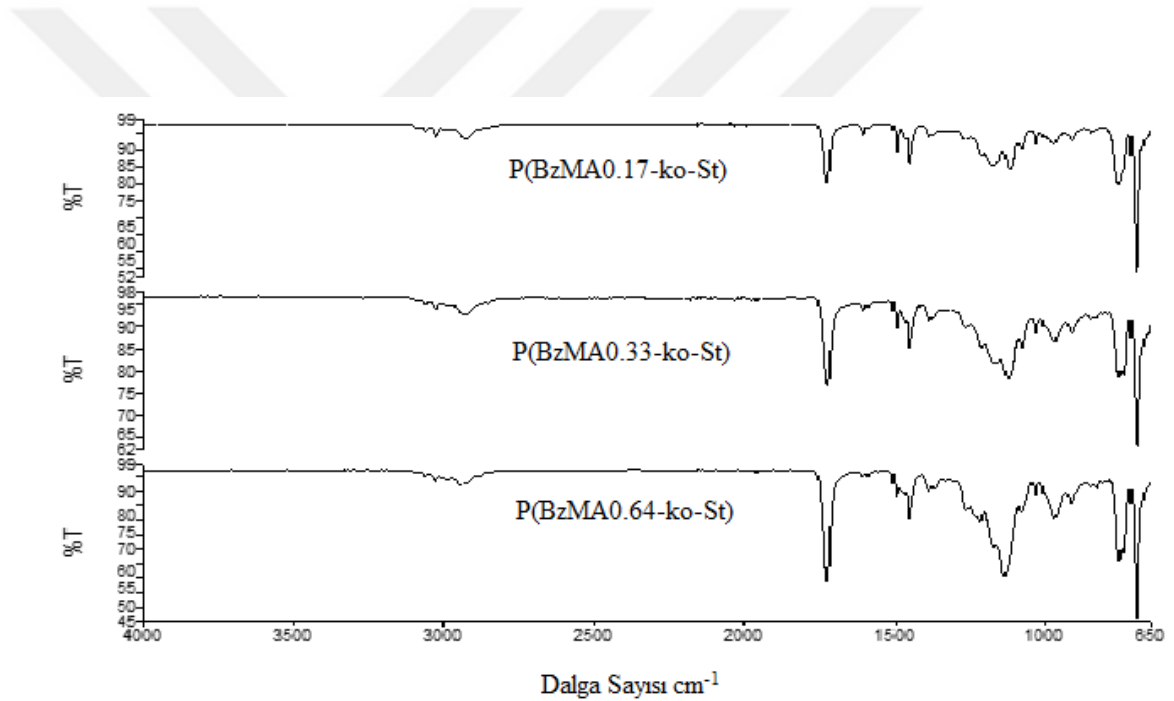
#### 4.2. P(BzMA-ko-St) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

P(BzMA-ko-St) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.3’ de,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ise Şekil 4.4’ de verilmiştir. FT-IR spektrumu ATR başlıkla katı olarak,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ise  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde alınmıştır.

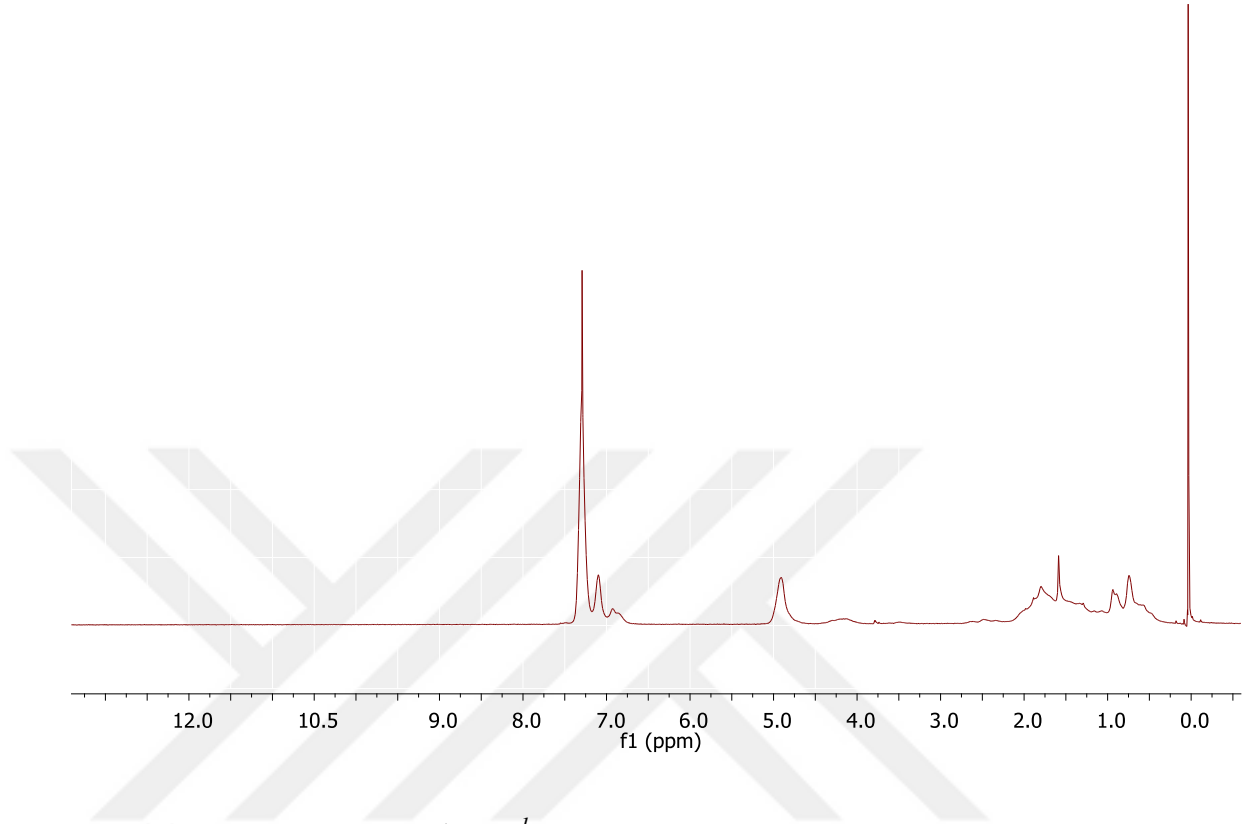
Şekil 4.3’ de ki FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3026-3090\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri,  $2846$  ile  $2941\text{ cm}^{-1}$  arasında alifatik C-H grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri,  $1723\text{ cm}^{-1}$  de ester karboniline ait

gerilme titreşimi, 1602, 1495 and 1449  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C ye ait gerilme titreşimleri ve 693  $\text{cm}^{-1}$  de monosüstitüe benzene ait aromatik C-H gerilme titreşimleri P(BzMA-ko-St) kopolimerini karakterize eden temel piklerdir.

Şekil 4.4' de ki P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.4-6.5 ppm' de stiren ve benzil metakrilat birimlerinde ki aromatik halka protonları, 4,9 ppm' de benzil metakrilattaki OCH<sub>2</sub> protonları, 2,2-1,1 ppm de ana zincirdeki CH<sub>2</sub> protonları, 1.1-0.5 ppm' de polimer ana zincirinde bulunan CH<sub>3</sub> protonları kopolimeri karakterize eden başlıca piklerdir.



Şekil 4.3. P(BzMA-ko-St)'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4.4 *P(BzMA 0,33 -ko-St)*'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 4.3. P(BzMA-ko-St) Polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumundan Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan P(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin % bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından yararlanılarak hesaplandı. Kopolimer bileşimleri hesaplanırken yapıdaki benzil metakrilat ve stirene birimlerine ait aromatik protonların toplam integral yükseklikleri ile benzil metakrilat birimlerindeki  $\text{OCH}_2$  protonlarının integral yükseklikleri baz alınarak hesaplama yapıldı. Kopolimer bileşimleri hesaplanırken aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{5m_1 + 5m_2}{2m_1}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

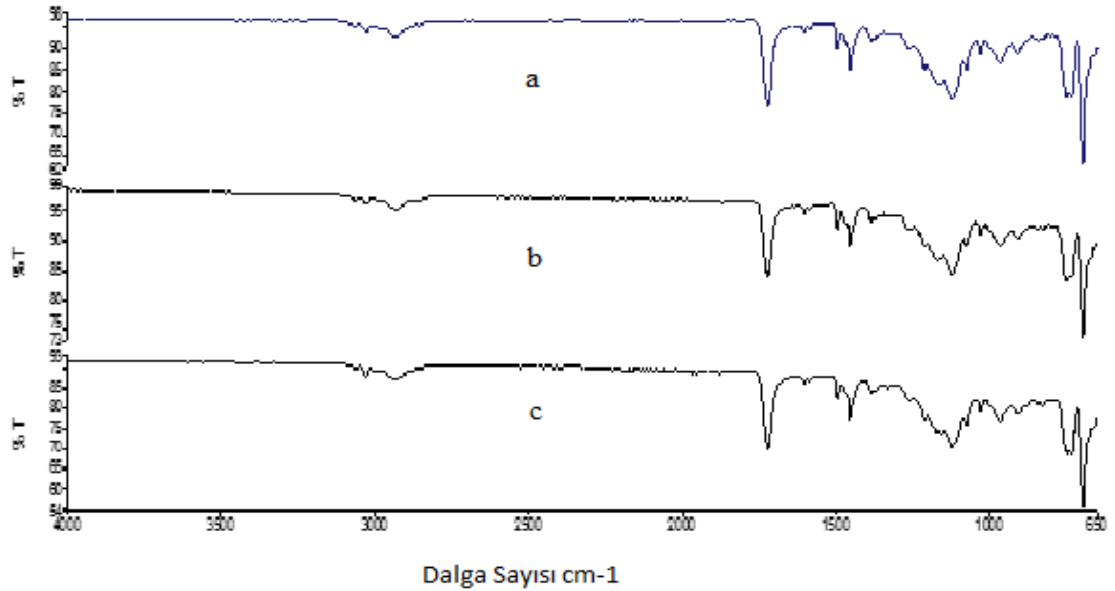
Burada  $m_1$  kopolimer içerisindeki benzil metakrilat birimlerinin mol fraksiyonunun  $m_2$  ise stiren birimlerinin mol fraksiyonunu göstermektedir.

**Tablo 4.1.** Poli(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri

Polimerler	Başlangıçtaki %BzMA/St (mol)	$^1\text{H-NMR}$ dan hesaplanan % BzMA/St (mol)
P(BzMA0.17-ko-St)	25/75	17/83
P(BzMA0.33-ko-St)	50/50	33/67
P(BzMA0.64-ko-St)	75/25	64/36

#### 4.4. P(BzMA0.33-ko-St) / Grafit Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu

P(BzMA0.33-ko-St)/G kompozitlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.5' de verilmiştir. Kütlece farklı oranlarda oluşturulan P(BzMA0.33-ko-St)/G kompozitlerinin FT-IR spektrumlarında da bölüm 4.2' de incelenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerine ait piklerin hepsi gözlemlenmekle beraber, her bir kompozit numunesi için gözlemlenen piklerin şiddetlerinde kaymalar meydana gelmiştir. Piklerde ki bu kaymalara, kopolimere ağırlıkça farklı oranlarda eklenen grafit sebep olmuştur.



**Şekil 4.5.** P(BzMA0.33-ko-St)/G Kompozitlerinin FT-IR spektrumu

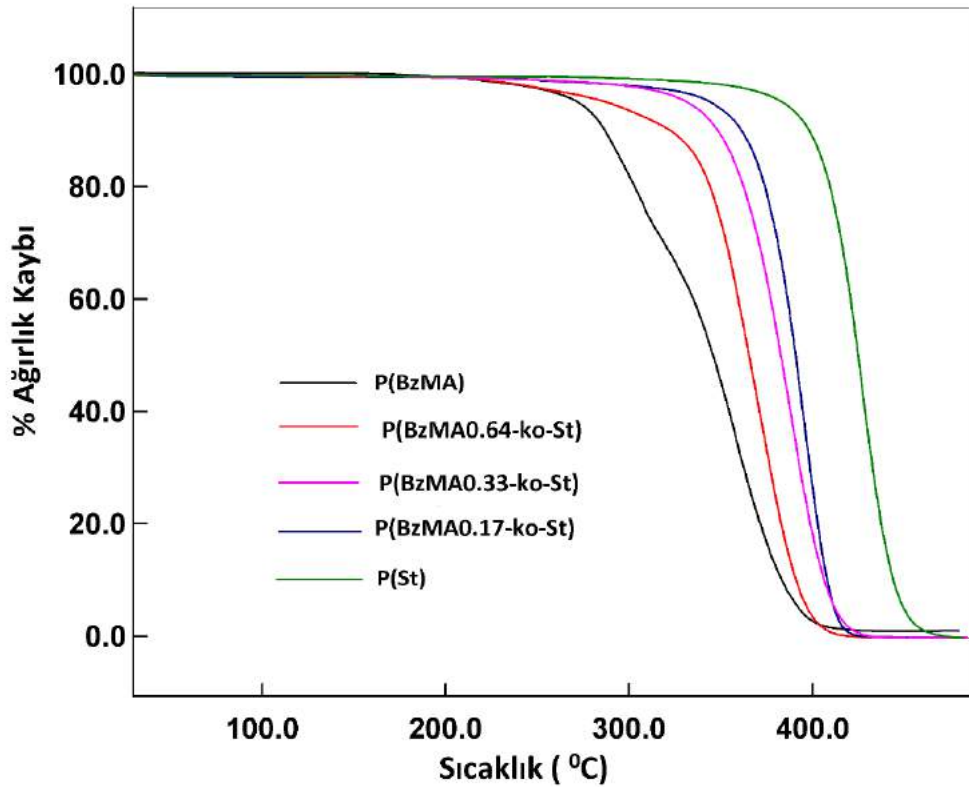
- a) P(BzMA0.33-ko-St)    b) P(BzMA0.33-ko-St)/ G %5  
c) P(BzMA0.33-ko-St)/ G %10

#### 4.5. Polimerler ve Kompozitlerin Termal Analizleri

Sentezlenen homopolimerlerin, kopolimerlerin ve kompozitlerin termal bozunmaları ile camı geçiş sıcaklıkları Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) ikili sistemi ile belirlendi. Bu amaçla 2-5 mg arasında alınan polimer/kompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla alüminyum kaplarda oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar ısıtılarak termal analiz eğrileri kaydedildi.

#### 4.6. P(BzMA-ko-St) Kopolimerlerinin Termal Ölçümleri

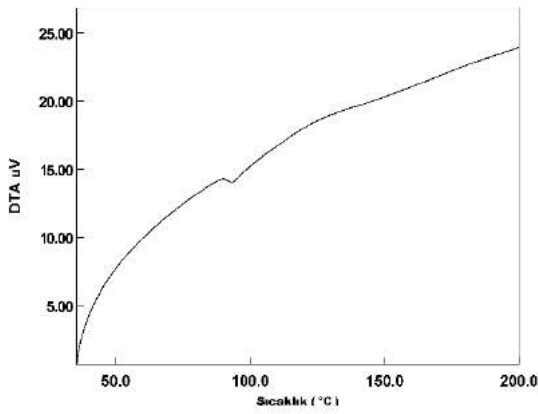
Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin termal analizleri aynı şartlar altında yapıldı ve termogravimetrik analiz eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6' da verildi. TGA-DTA ikili sistemiyle alınan DTA ve DTG termogramları ise sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verildi. Elde edilen termogramlardan hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları, camı geçiş sıcaklıkları, belirli bir bozunmaya karşılık gelen sıcaklıkları ve bozunmadan kalan atık miktarları ise Tablo 4.1' de verildi.



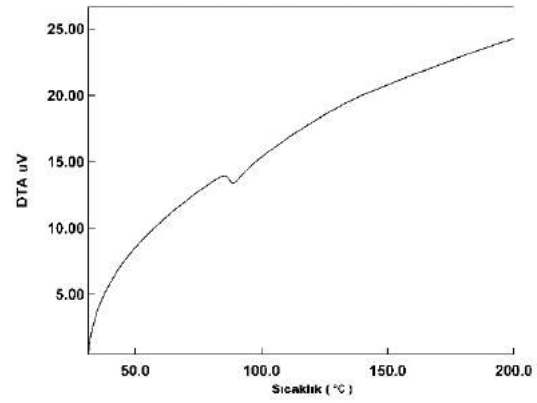
Şekil 4.6. Homopolimer ve kopolimerlerin TGA eğrileri

**Tablo 4.2.** Homopolimerlerin ve P(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin TGA veri değerlendirmesi

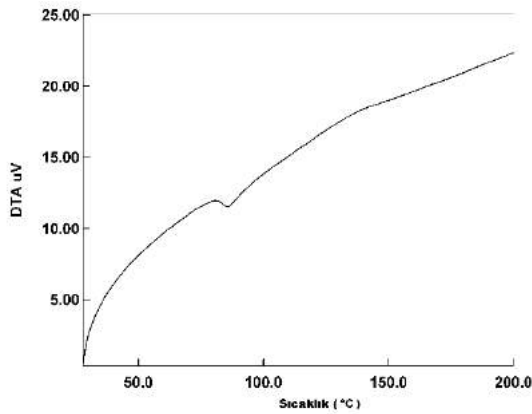
Polimerler	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>baş</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>%10</sub>	T <sub>%50</sub>	T <sub>%90</sub>	Atık
P(St)	109	375	430	398	425	444	0.06
P(BzMA0.17-ko-St)	92	341	398	362	390	408	0.15
P(BzMA0.33-ko-St)	88	311	390	348	383	406	0.18
P(BzMA0.64-ko-St)	83	212	372	323	365	391	0.20
P(BzMA)	58	212	357	287	346	383	0.90

T<sub>baş</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığıT<sub>max</sub>: Maksimum bozunma sıcaklığıT<sub>%50</sub>: %50 bozunmanın olduğu sıcaklık

a



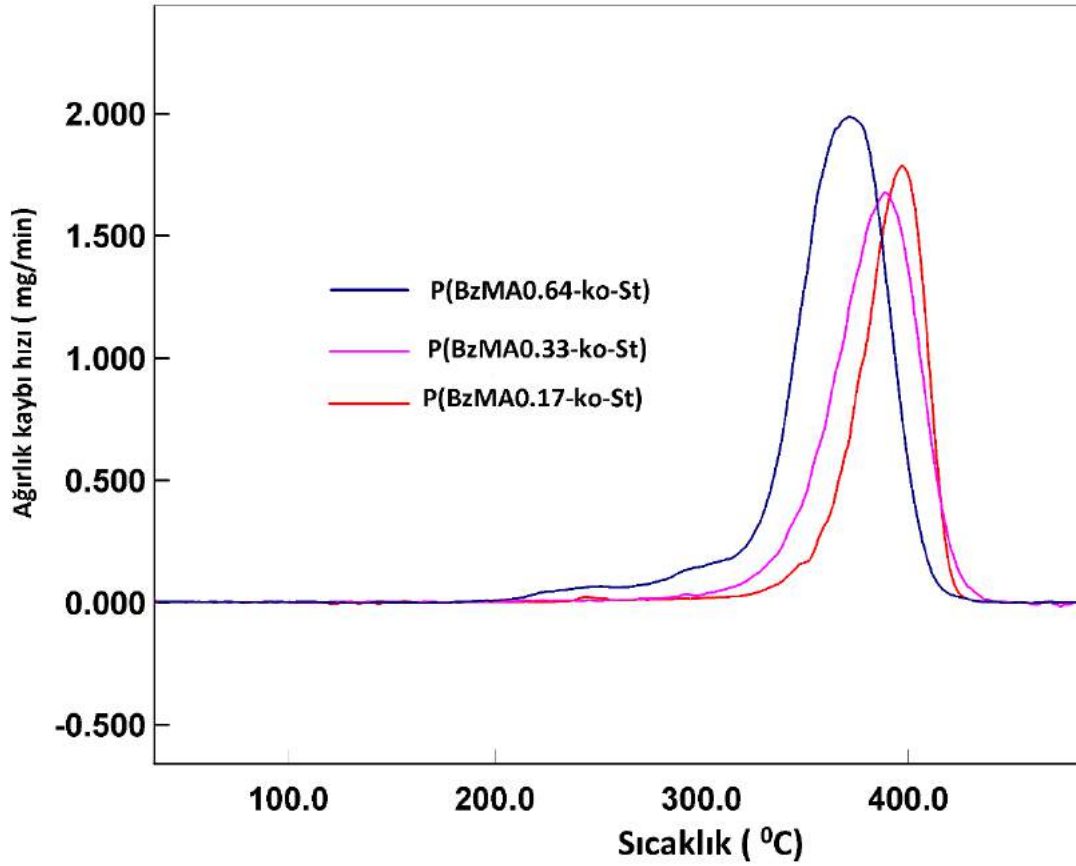
b



c

**Şekil 4.7.** Homopolimer ve kopolimerlerin DTA eğrisi

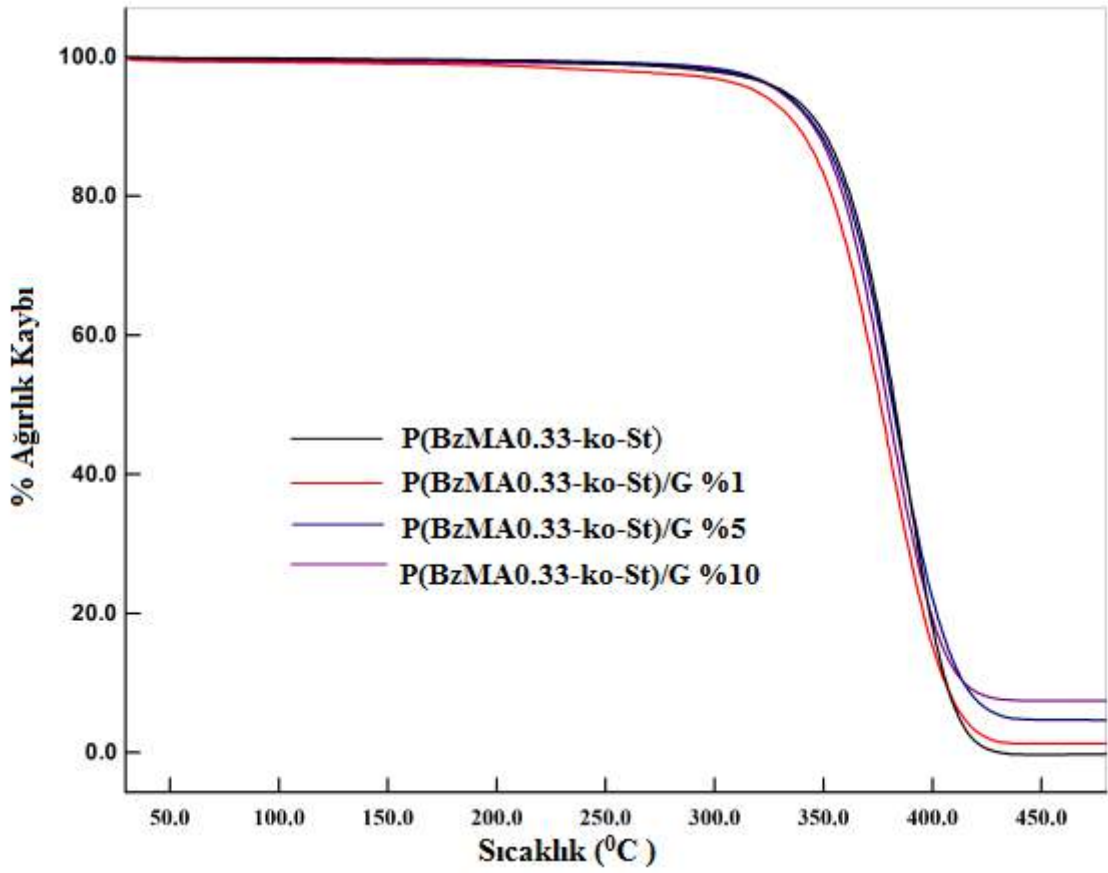
a) P(BzMA0.17-ko-St) b) P(BzMA0.33-ko-St) c) P(BzMA0.64-ko-St)



Şekil 4.8. *P(BzMA-ko-St)* kopolimerlerin DTG eğrisi

#### 4.7. P(BzMA-ko-St) / Grafit Kompozitlerinin TGA Ölçümleri

Ağırlıkça üç farklı oranda grafit ile hazırlanan P(BzMA0.33-ko-St)/G kompozitlerinin termal analizleri aynı şartlar altında yapıldı ve termogravimetrik analiz eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9' da verildi. TGA-DTA ikili sistemiyle alınan DTA ve DTG termogramları ise sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de verildi. Elde edilen termogramlardan hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları, belirli bir bozunmaya karşılık gelen sıcaklıkları ve kalan atık miktarları ise Tablo 4.2 ' de verildi.



Şekil 4.9.  $P(BzMA0.33-ko-St)/G$  kompozitlerinin TGA eğrileri

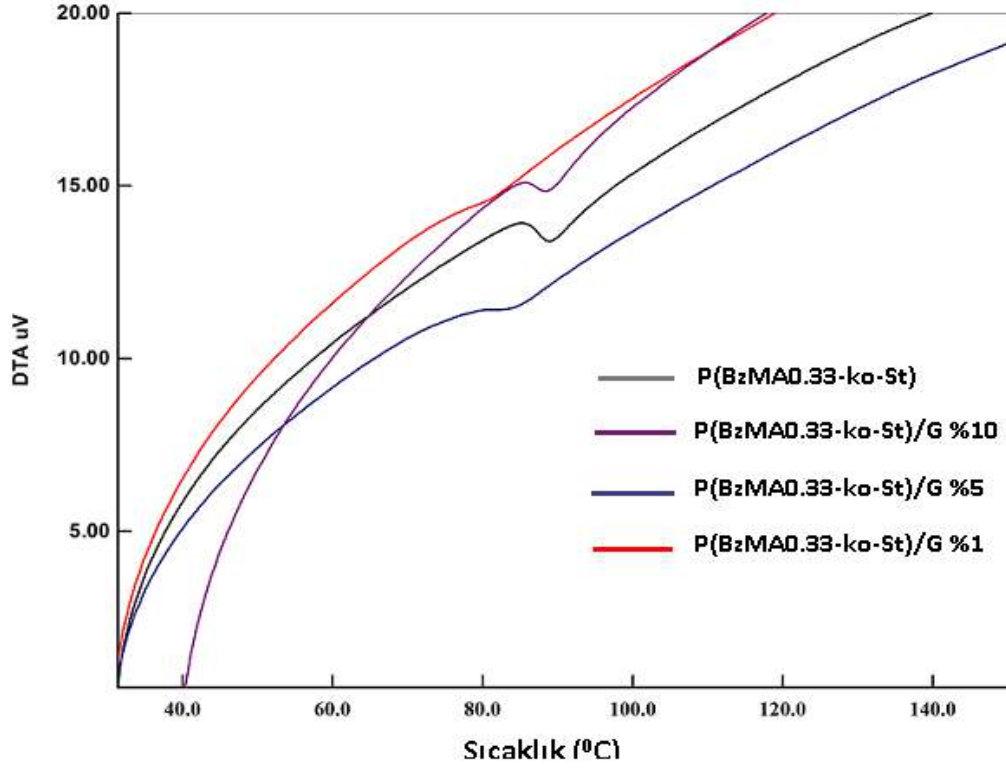
Tablo 4.3.  $P(BzMA-ko-St)/G$  kompozitlerinin TGA veri değerlendirmesi

Polimerler	$T_g$ (°C)	$T_{baş}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_{%10}$	$T_{%50}$	$T_{%90}$	Atık
P(BzMA0.33-ko-St)	88	311	390	348	383	406	0,18
P(BzMA0.33-ko-St)/G %1	80	316	380	338	376	405	1,27
P(BzMA0.33-ko-St)/G %5	82	327	385	346	381	414	4,67
P(BzMA0.33-ko-St)/G %10	87	327	381	345	380	414	7,42

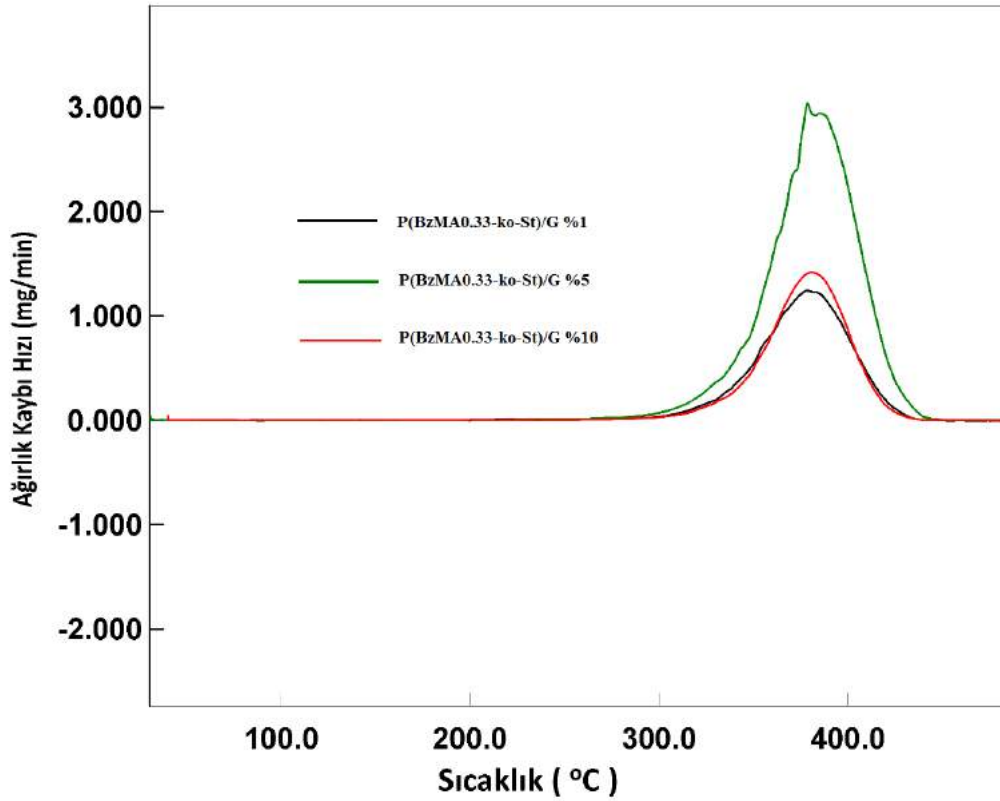
$T_{baş}$ : Başlangıç bozunma sıcaklığı

$T_{max}$ : Maksimum bozunma sıcaklığı

$T_{%50}$ : %50 bozunmanın olduğu sıcaklık



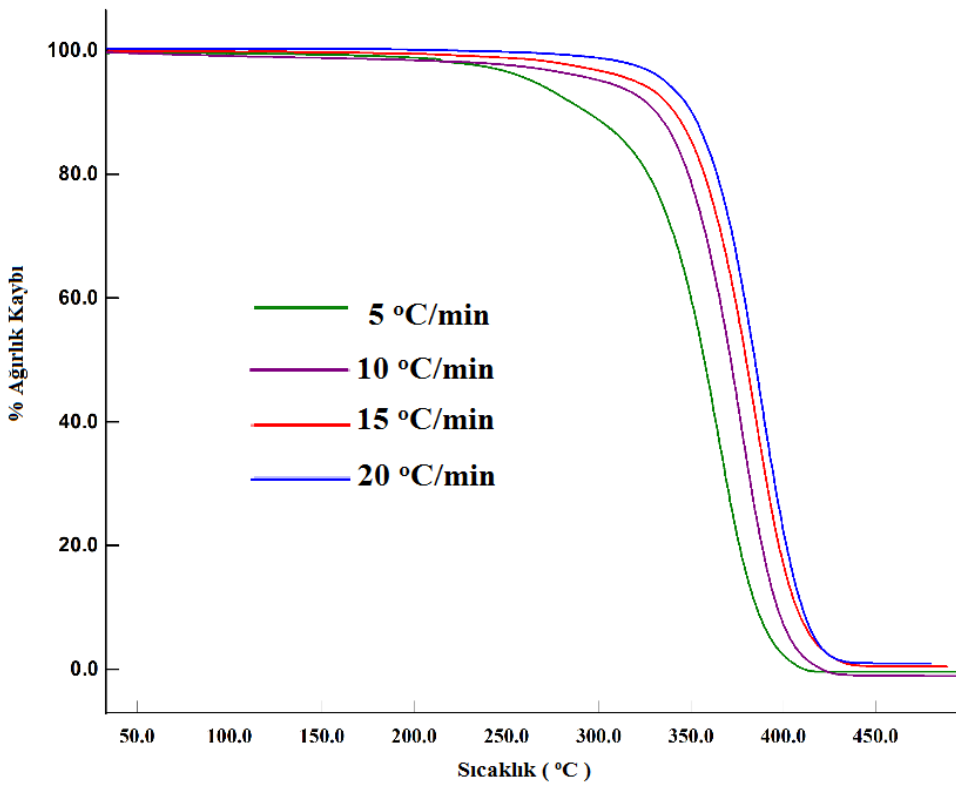
Şekil 4.10. *P(BzMA0.33-ko-St)/G* kompozitlerinin DTA eğrileri



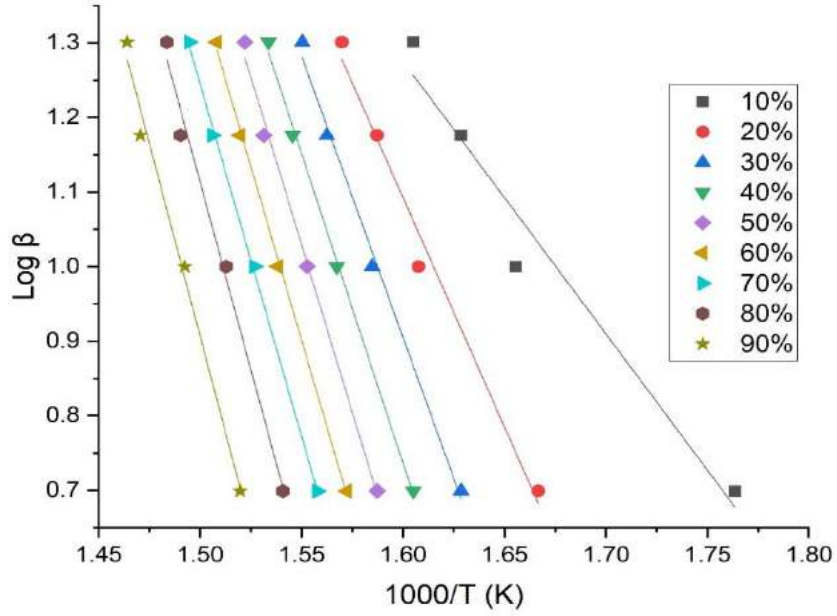
Şekil 4.11. *P(BzMA0.33-ko-St)/G* kompozitlerinin DTG eğrileri

#### 4.8. P(BzMA0.33-ko-St)'nin Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

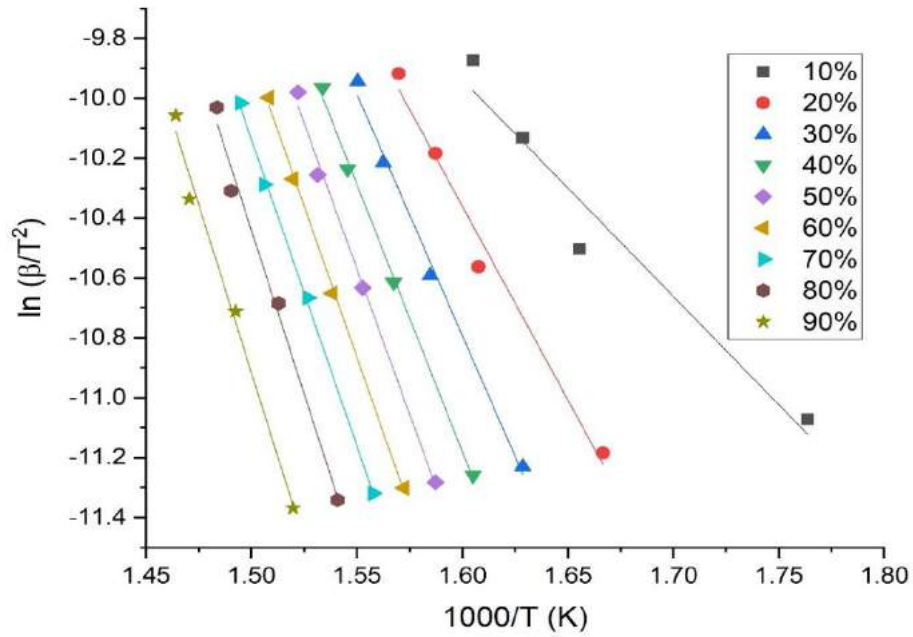
P(BzMA0.33-ko-St)'nin termal bozunma kinetiğinin incelemesi TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen TGA termogramları yardımıyla yapıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin farklı dönüşümlerdeki bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla 2-5 mg arasındaki polimer numuneleri azot atmosferi altında 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 30 °C den 500 °C' ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 4.12'de verildi ve bu termogramlar kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplandı. TGA eğrilerinden elde edilen log  $\beta$  değerlerine karşılık  $1000/T$  değerleri grafiğe geçirilerek FWO yöntemine göre termal bozunma aktivasyon enerjileri karşılaştırmalı olarak hesaplandı ve Şekil 4.13' de gösterildi. KAS yöntemine göre de  $\ln(\beta/T)$  ye karşı  $1000/T$  değerleri grafiğe geçirilerek termal bozunma aktivasyon enerjileri karşılaştırmalı olarak hesaplandı ve Şekil 4.14' de gösterildi. Her iki yöntemle göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 4.3' de verildi.



Şekil 4.12. P(BzMA0.33-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Egrileri.



Şekil 4.13.  $P(\text{BzMA}0.33\text{-ko-St})$ 'nin FWO Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği



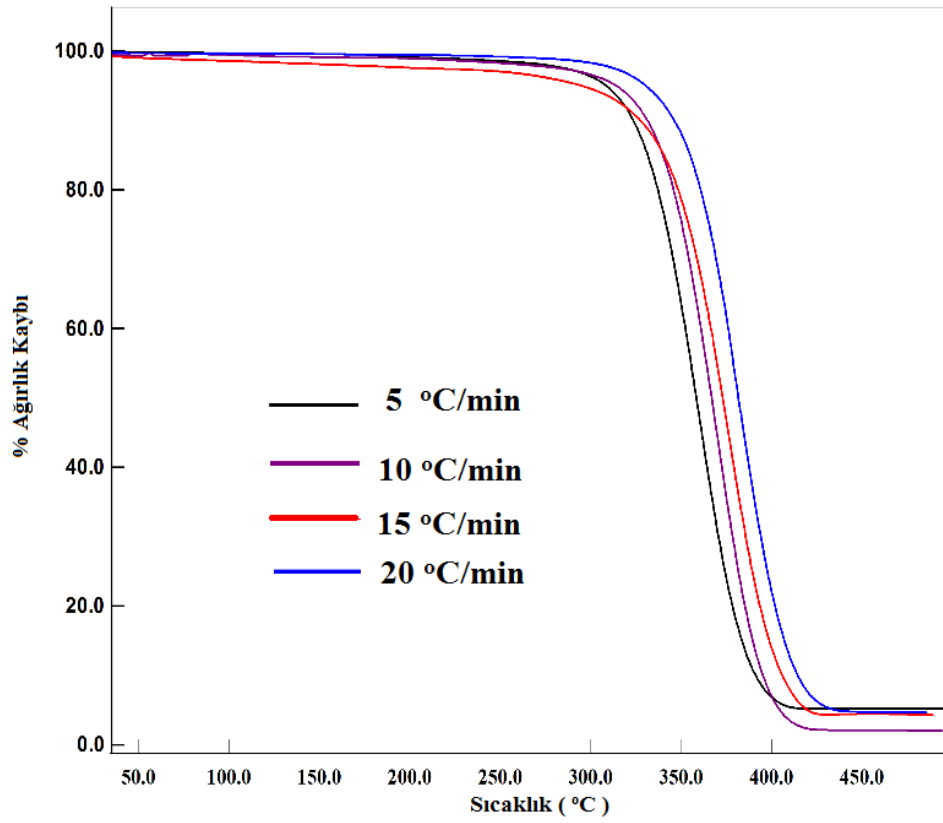
Şekil 4.14.  $P(\text{BzMA}0.33\text{-ko-St})$ 'nin KAS Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği

**Tablo 4.4.** FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji Değerleri

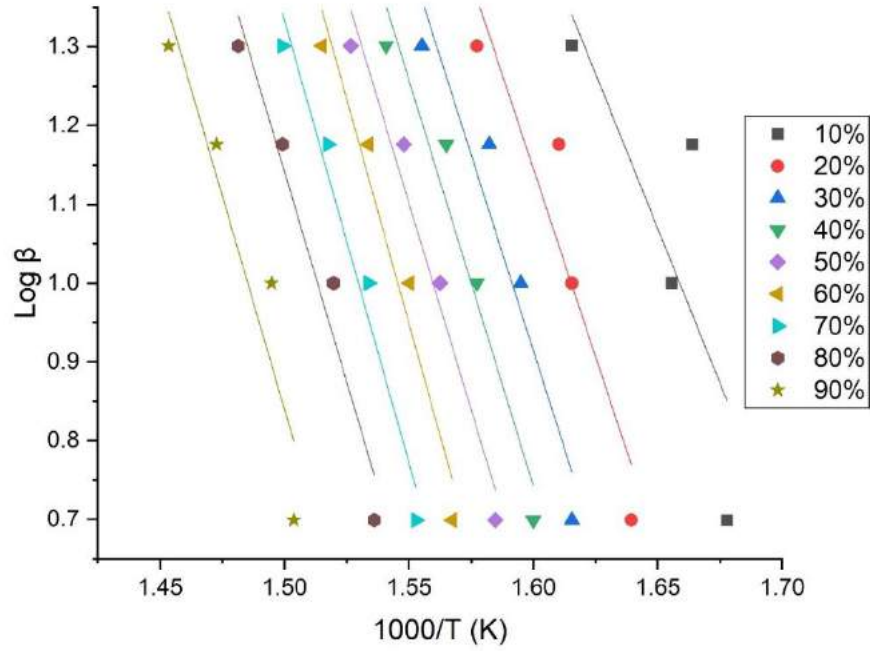
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) method		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) method	
Conversion/ $\alpha$	Ea (Kj/mol)	Conversion/ $\alpha$	Ea (Kj/mol)
0.1	66,524	0.1	60,165
0.2	111,930	0.2	107,542
0.3	137,407	0.3	134,154
0.4	151,192	0.4	148,529
0.5	163,662	0.5	161,549
0.6	169,551	0.6	167,651
0.7	171,913	0.7	170,037
0.8	182,955	0.8	181,561
0.9	187,955	0.9	186,690
<b>Ortalama</b>	148,898	<b>Ortalama</b>	146,431

#### 4.9. P(BzMA0.33-ko-St)/G%5'in Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

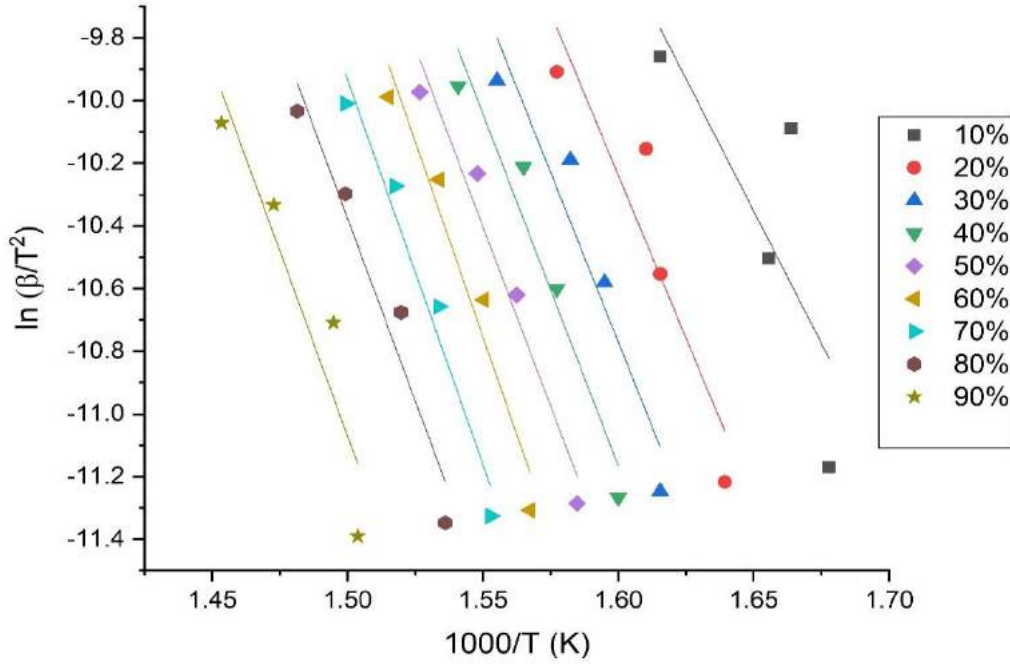
P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 nın bozunma aktivasyon enerjisinin hesabı FWO ve KAS yöntemine göre 4.10' da ki prosedüre göre yapıldı. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen termogramlar Şekil 4.15'de verildi. Bu termogramlar kullanılarak FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjileri sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17' de verildi. Her iki yöneme göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 4. 4' de verildi.



Şekil 4.15. *P(BzMA0.33-ko-St)/G %5*' in Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Eğrileri.



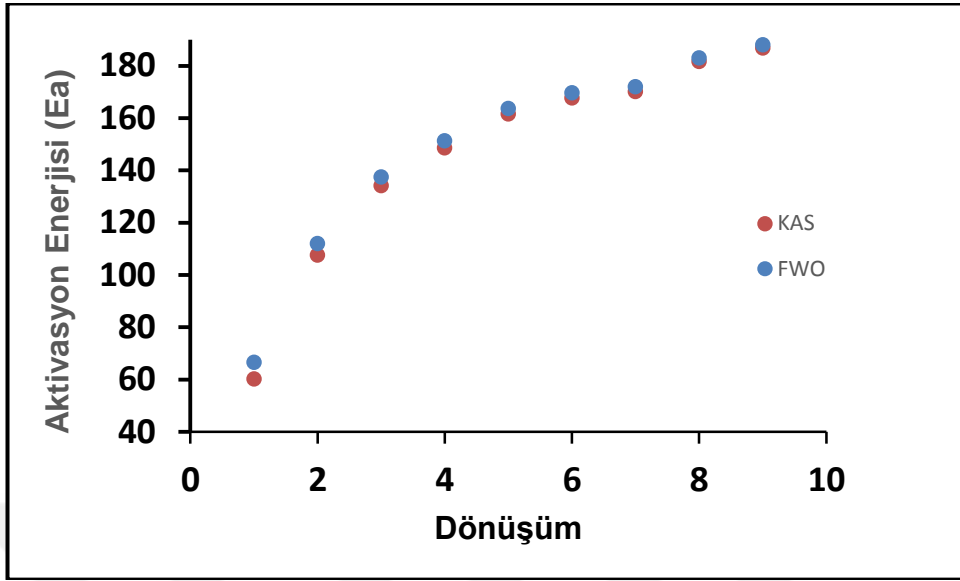
Şekil 4.16. *P(BzMA0.33-ko-St)/G %5*' in FWO Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği



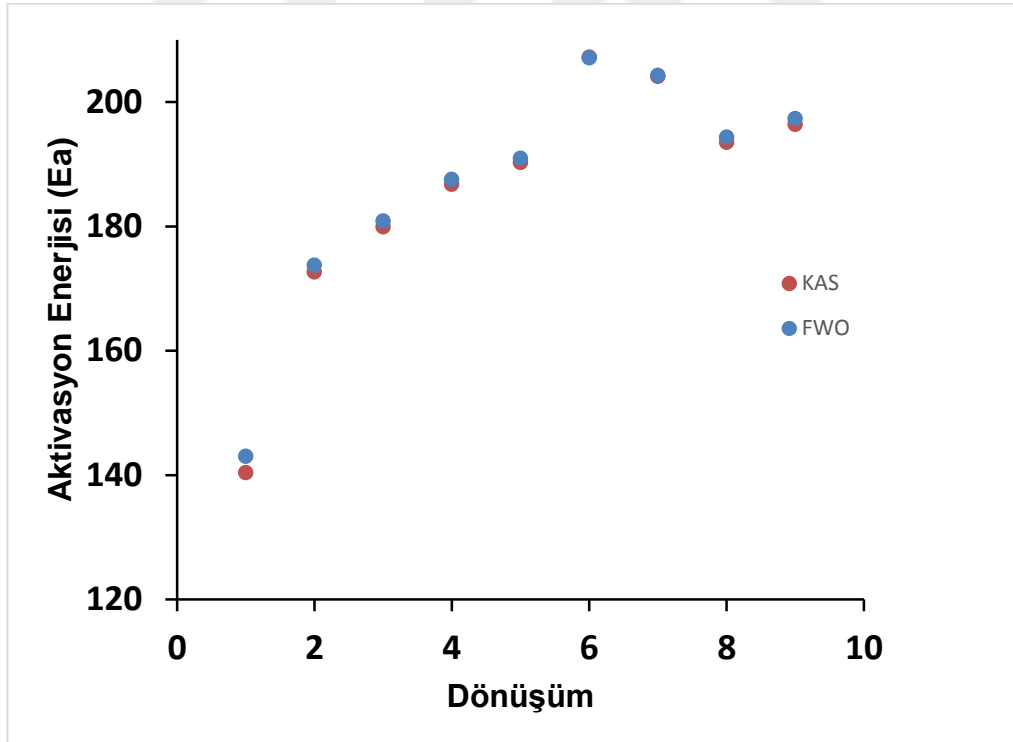
Şekil 4.17. *P(BzMA0.33-ko-St)/G %5* 'in KAS Metodundan Elde Edilen Termal Bozunma Aktivasyon Enerjisi Grafiği

Tablo 4.5. *P(BzMA0.33-ko-St)/G %5* 'in FWO ve KAS yöntemine göre farklı dönüşümler için Aktivasyon Enerji değerleri

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) method		Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) method	
Conversion/ $\alpha$	Ea (Kj/mol)	Conversion/ $\alpha$	Ea (Kj/mol)
0,1	142,99	0,1	140,356
0,2	173,71	0,2	172,623
0,3	180,808	0,3	179,923
0,4	187,538	0,4	186,774
0,5	190,904	0,5	190,23
0,6	207,093	0,6	207,168
0,7	204,273	0,7	204,083
0,8	194,305	0,8	193,475
0,9	197,288	0,9	196,384
<b>Ortalama</b>	<b>186,545</b>	<b>Ortalama</b>	<b>185,668</b>



a



b

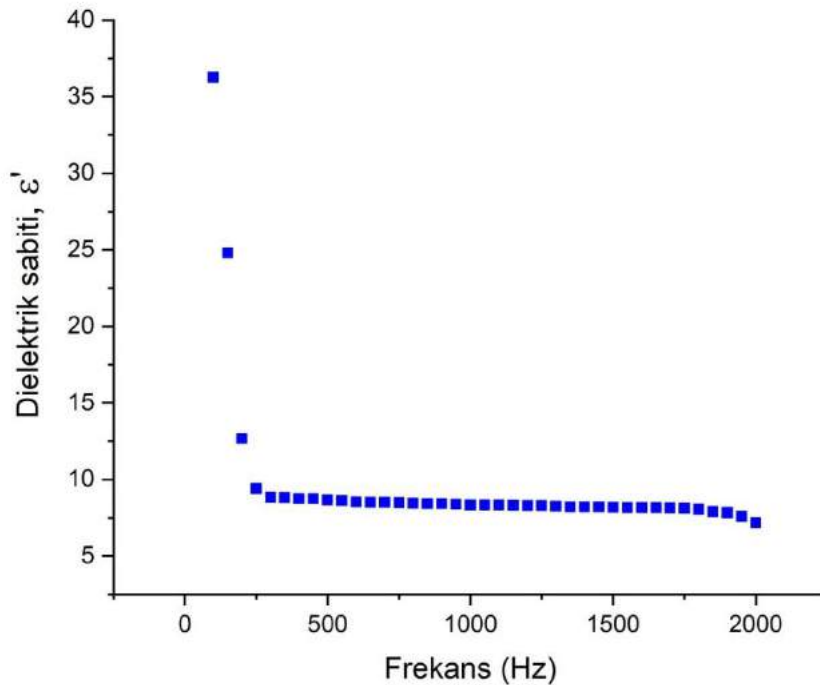
Şekil 4.18 FWO ve KAS metodundan hesaplanan Aktivasyon enerjisi dönüşüm grafiği a)  $P(BzMA0.33-ko-St)$  b)  $P(BzMA0.33-ko-St)/G\%5$

#### 4.10. Kopolimer ve Kompozitin Dielektrik Ölçümleri

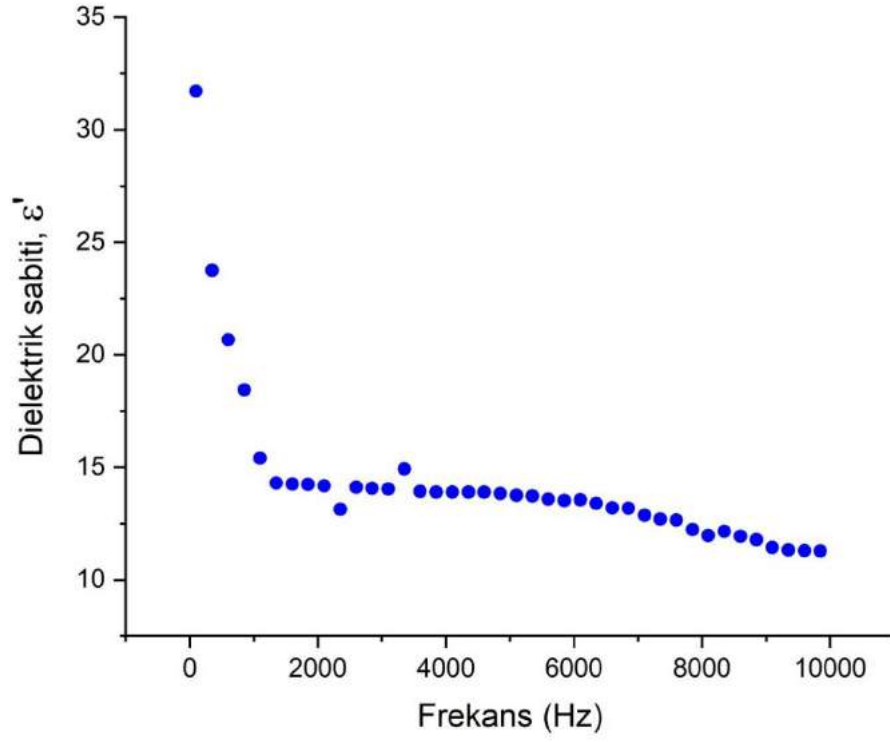
Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimeri ile onun ağırlıkça %10 oranında grafit ile katkılanmış kompozitinin dielektrik özellikleri incelendi. Bu amaçla hem kopolimerin hem de kompozitin her birinden yaklaşık 0.15 gram madde alınarak dört ton basınç altında pelletleri hazırlandı ve kalınlıkları ölçüldü. Malzemelerin dielektrik ölçümleri 40 °C' de QuadTech 7600 LRC Empedans Analizatörü kullanılarak yapıldı.

##### 4.10.1. P(BzMA0.33-ko-St) ve P(BzMA0.33-ko-St)/G %10' nun Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerine ait dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), 100 Hz ile 2 kHz frekans aralığında ölçüldü ve frekansa karşı değişimi Şekil 4.19' da verildi. Bu kopolimerin ağırlıkça %10 oranında grafitle hazırlanan kompozitinin dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ise, 100 Hz ile 10 kHz frekans aralığında ölçüldü ve frekansa karşı değişimi Şekil 4.20' de verildi.



Şekil 4.19. P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



**Şekil 4.20.** *P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 kompozitinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği*

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknolojik gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde polimerlerin kullanım alanları önemli ölçüde artmıştır. Özellikle son elli yılda istenilen özellikte polimerik tabanlı malzemeler, hem ticari olarak var olan, hem de yeni sentezlenen polimerlerin içerisine istenilen amaca yönelik olarak katılan katkı malzemeleriyle geliştirilmektedir. Polimerlere nano ya da makro boyuttaki takviye malzemelerinin katılanmasıyla elde edilen ve polimer kompozitleri olarak adlandırılan bu malzemelerin özellikleri saf polimerlerine göre önemli ölçüde değişmektedir. Bu durum bir amaca uygun olarak malzeme geliştirilmesinde kompozit malzemelerin kullanılabilirliğini ve önemini de arttırmaktadır. Biz de bu araştırmada stiren ile benzil metakrilat monomerlerinin üç farklı bileşimde kopolimerlerini hazırladık. Ayrıca poli(benzil metakrilat 0.33-ko-stiren) kopolimerinin üç farklı oranda grafitle kompozitlerini hazırlayarak termal ve dielektrik özelliklerini araştırdık. Ayrıca kopolimerlerin termal ve dielektrik özellikleri üzerine grafitin etkilerini inceledik. Kopolimerler; poli(benzil metakrilat 0.17, 0.33, 0.64-ko-stiren) olmak üzere üç farklı bileşimde serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlandı ve yapısal olarak FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle, termal olarak da TGA-DTA ikili sistemiyle karakterize edildi. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan P(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin % bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından yararlanılarak hesaplandı. Kopolimer bileşimleri hesaplanırken yapıdaki benzil metakrilat ve stirene birimlerine ait aromatik protonların toplam integral yükseklikleri ile benzil metakrilat birimlerindeki OCH<sub>2</sub> protonlarının integral yükseklikleri baz alınarak hesaplama yapıldı. Yapılan hesaplama sonucunda P(BzMA)/P(St) oranları 0.25/0.75 olan için 0.17/0.83 olarak, 0.50/0.50 olan için 0.33/0.67 olarak, 0.75/0.25 olan için 0.64/0.36 olarak tespit edildi.

Poli(BzMA0.33-ko-St) polimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 6.5 ve 5.5 ppm'de vinilik protonlara ait piklerin olmaması kopolimerin oluştuğunun en önemli göstergedir. Ayrıca FT-IR spektrumu incelendiğinde benzil metakrilatta 1721 cm<sup>-1</sup> de görülen ester C=O ne ait gerilme titreşiminin kopolimer içerisinde 1723 cm<sup>-1</sup> e kaydığı görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.3'te ki FT IR spektrumu incelendiğinde Poli(BzMA-ko-St) kopolimerleri içerisinde St oranının azalıp benzil metakrilat

oranının artmasıyla  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'de ester C=O gerilme titreşimlerinin bağıl şiddetinin arttığı ve  $693\text{ cm}^{-1}$ 'de mono süstitüe benzen için aromatik C-H gerilme titreşiminin bağıl şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum farklı bileşimdeki kopolimerlerin oluştuğuna dair bir bulgudur.

Kopolimerlerin termal bozunma davranışları ile camsı geçiş sıcaklıkları TGA-DTA ikili sisteminden elde edilen termogramlarla belirlendi. Benzil metakrilat polimeri için camsı geçiş sıcaklığı  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$  iken bu değer stiren polimeri için  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak belirlendi. P(BzMA-ko-St) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları poli stiren ve poli benzil metakrilat homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları aralığında değiştiği ve polimerdeki stiren birimlerinin oranının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlendi (Şekil 4.6). Sentezlenen homo ve kopolimerlerin TGA termogramları (Şekil 4.7) incelendiğinde P(BzMA)'nın başlangıç bozunma sıcaklığının  $212\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye P(St)'nin ise  $373\text{ }^{\circ}\text{C}$  olduğu görüldü. Kopolimer bileşimi içerisinde St oranının artmasıyla kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının ve termal kararlılıklarının arttığı gözlemlendi. Ayrıca termal bozunma sonucu kopolimerlerde benzil metakrilat birimleri arttıkça atık oranın arttığı görüldü. Kopolimerlerin Şekil 4.8'de ki DTG termogramları incelendiğinde hepsinin tek basamaklı bir bozunma eğrisine sahip olduğu dolayısıyla tek basamaklı bir bozunma sergiledikleri tespit edildi.

Çalışmamızda sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin termal bozunma kinetiğini incelemek amacıyla TGA-DTA ikili sistemi kullanıldı. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları Flynn–Wall–Ozawa (FWO) ve Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemi ile incelendi. Bu amaçla azot atmosferi altında oda sıcaklığından  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin 5, 10, 15 ve 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızlarında termogramları elde edildi. Bu termogramlardan yararlanarak belirli yüzde de ki dönüşümler için FWO metoduna göre  $\log \beta$  değerlerine karşılık  $1000/T$ , KAS yöntemi için de  $\ln (\beta/T^2)$  değerlerine karşılık  $1000/T$  değerleri grafiğe geçirildi. Grafikten elde edilen eğrilerin doğru denklemleri yardımıyla aktivasyon enerjileri FWO ve KAS yöntemine göre sırasıyla 148,898 kJ/mol ve 146,431 kJ/mol olarak belirlendi.

Çalışmamızda sentezlediğimiz P(BzMA0.33-ko-St) polimeri ile ticari olarak satın alınan grafitin kütlece (%1, %5 ve %10) oranlarında kompozitleri

çözeltide birleştirme yöntemiyle hazırlandı. Kompozitlerin yapısal olarak karakterizasyonları FT-IR spektroskopik yöntemiyle yapıldı. FT-IR spektrumları incelendiğinde; kompozit oluşumunda matris elemanı olarak kullanılan P(BzMA0.33-ko-St) ne ait karakteristik piklerin hepsi burada da görüldü ancak kompozit içerisindeki grafitin artan miktarına bağlı olarak malzemenin opaklığının da artmasından dolayı pik şiddetlerinde değişimler belirlendi. Takviye elemanı olarak kullanılan grafitin siyah renginden dolayı kompozitlerin FT IR spektrumları alındığında geçirgenlik azaldığı tespit edildi.

Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St)/G kompozitlerinin yumuşama sıcaklığı ve termal bozunma kinetiğiyle ilgili veriler TGA-DTA ikili sistemiyle elde edildi. P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin yumuşama sıcaklığı 88 °C iken kütlece %1, %5, %10 grafit katkılı kompozitlerinin yumuşama sıcaklığı sırasıyla 80 °C, 82 °C ve 87 °C olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin yumuşama sıcaklıklarının saf kopolimerin yumuşama sıcaklığından daha düşük çıktığı ancak amorf olan polimere grafit katkılандıkça artan grafit oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklıklarının yükseldiği görülmüştür. Bu durum; kopolimer zinciri içerisinde artan grafit oranıyla beraber takviye malzemesinin, polimer zincirin hareket kabiliyetini kısıtlayarak serbest hacimde bir azalmaya ve buna bağlı olarak da kompozitlerin yumuşama sıcaklıklarında artmaya neden olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin farklı oranlarda grafitle katkılanmış olan kompozitlerinin termal bozunma termogramları karşılaştırmalı olarak incelendi. Buna göre Şekil 4.9'da P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 311 °C iken polimere grafitin katkılanmasıyla birlikte kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Genel olarak polimerik malzemelerin termal kararlılığı için %50 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık değerleri değerlendirildiğinde kopolimer için bu değer 383 °C iken %1, %5 ve %10 oranında grafitle katkılanan kompozitlerde sırasıyla 376 °C, 381 °C ve 380 °C olarak ölçülmüştür. Kopolimer içerisine katkılanan grafitin, kompozitlerin termal kararlılığını 3 ila 7 °C arasında düşürdüğü belirlenmiştir.

Çalışmamızda sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 kompozitinin termal bozunma kinetiği P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinde olduğu gibi aynı yöntem ve metodla incelendi. P(BzMA0.33-ko-St)/G %5 kompozitinin FWO ve KAS yöntemine göre çizilen grafiklerinden elde edilen eğrilerin doğru denklemleri

yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplandı. Aktivasyon enerjileri FWO ve KAS yöntemine göre sırasıyla 186,545 kJ/mol ve 185,668 kJ/mol olarak hesaplandı.

Sentezlenen P(BzMA0.33-ko-St) kopolimerinin dielektrik sabiti oda sıcaklığında 100 Hz ile 2 kHz aralığında ölçüldü ve 1 kHz için dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) değeri 8.35 olarak ölçüldü. P(BzMA0.33-ko-St)/G 10 wt% kompozitinin dielektrik sabiti oda sıcaklığında 100 Hz ile 10 kHz arasında ölçüldü ve 1 kHz için dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) değerinin 14.30 olduğu görüldü.



**KAYNAKLAR**

- [1] Gowayed, Y. (2009). Fatigue of polymer-matrix textile composite materials *Fatigue Failure Of Textile Fibres*. 86, 188-200
- [2] Algharaibeh, S., Wan, H., Al-Fodeh, R., Ireland, A. J., Zhang, D., ve Su, B. (2022). Fabrication and mechanical properties of biomimetic nacre-like ceramic/polymer composites for chairside CAD/CAM dental restorations. *Dental Materials*, 38(1), 121-132.
- [3] Hoffman, A. S. (2001). Hydrogels for biomedical applications. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 944(1), 62-73.
- [4] Malshe, V.C. ve Vaidya M.S. (1999). Synthesis of 3-chloro-2-hydroxy propyl methacrylate and ion exchange resins therefrom, *Reactive & Functional Polymers*, 39, 83– 89.
- [5] Reddy, A. R., Reddy, P. S., ve Reddy, G. H. (1999). Synthesis and characterization of copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl methacrylate with methyl methacrylate and their metal chelates. *European Polymer Journal*, 35(5), 965-971.
- [6] Elliott, J., Hamerton, I., Hay, J. N., ve Shaw, S. J. (2003). Synthesis and characterisation of novel methyl methacrylate-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate copolymer salts containing polymerisable anions. *Polymer*, 44(14), 3775-3784.
- [7] Popescu, D., Hoogenboom, R., Keul, H., ve Moeller, M. (2010). Hydroxy functional acrylate and methacrylate monomers prepared via lipase—catalyzed transacylation reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62(1), 80-89.
- [8] Jayanarayanan, K., Thomas, S., ve Joseph, K. (2016). Effect of blend ratio on the dynamic mechanical and thermal degradation behavior of polymer–polymer composites from low density polyethylene and polyethylene terephthalate. *Iranian Polymer Journal*, 25(4), 373-384.
- [9] Kacperski, M. (2003). Polymer nanocomposites. Part II. Nanocomposites based on thermoplastic polymers and layered silicates. *Polimery-Warsaw*, 48(2), 85-90.
- [10] Shen, L., Wang, TP, Lee, TH, Forrester, M., Becker, A., Torres, S., ... ve Cochran, EW (2021). 3D Printable All-Polymer Epoxy Composites. *ACS Applied Polymer Materials*, 3 (11), 5559-5567.
- [11] Vishnevskii, D. G., Ovdenko, V. N., Chuprina, N. G., Mokrinskaya, E. V., Amirkhanov, V. M., Zozulya, V. A., ... ve Davidenko, N. A. (2020). Photovoltaic Properties of Polymer Composites with a Tetranuclear Copper Complex. *Journal of Applied Spectroscopy*, 87(2), 229-235.
- [12] Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.

- [13] Basan, S. (2001). Polimer Kimyası. Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- [14] Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası. Ankara: ODTÜ.
- [15] Saçak, M. (2017). Polimer Teknolojisi. Ankara: Gazi Kitabevi.
- [16] Pişkin, E. (1987). Polimer Teknolojisine Giriş. İstanbul: İnkılap Kitabevi.
- [17] Kurt, A. (2017). "Kumarin Yan Grup İçeren Poli(3-Benzoil Kumarin-7-il-Metakrilat) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği". Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(4), 113-121
- [18] Flynn, J.H., ve Wall, L.A. (1967). Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 5, 191-196.
- [19] Ozawa, T. (1986). Applicability of Friedman plot. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 31(3), 547-551.
- [20] Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry, 29(11), 1702-1706.
- [21] Akahira, T. ve Sunose, T. (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res. Rep. Chiba Inst. Technol (Sci Technol) 16, 22-31.
- [22] Biryant, F. ve Demirelli, K. (2019). Thermal degradation kinetic, electrical and dielectric behavior of brush copolymer with a polystyrene backbone and polyacrylate-amide side chains/ nanographene-filled composites, Journal of Molecular Structure 1186, 187-203.
- [23] Bezgin, F. (2011). Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [24] Çavuş, M.S. (2010). Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana
- [25] İzci, E. (2007). Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal Ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [26] Öz, K. (2007). Poliindol/Poli(Vinil Asetat) Kompozitlerin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- [27] İyibakanlar, G. ve Oktay, A. (2007). Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 11-19.

- [28] Beşergil, B. (2016). Kompozitler. Ankara:Gazi Kitabevi.
- [29] Yılmaz, H. (2019). Grafen Takviyeli Polimer Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Bursa: Bursa Teknik Üniversitesi.
- [30] Mondal, S. ve Khastgir, D. (2019). Thermal conductivity of polymer–carbon composites. *Carbon-Containing Polymer Composites*, 369-396.
- [31] Guo, Y., Ruan, K., Shi, X., Yang, X. ve Gu, J. (2020). Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Composites Science and Technology*, 193, 108134.
- [32] Kim, SJ., Hong, C. ve Jang, KS. (2019). Theoretical analysis and development of thermally conductive polymer composites. *Polymer*, 176, 110-117.
- [33] Vadivelu, MA., Kumar, CR. Ve Joshi, GM. (2016). Polymer composites for thermal management: a review. *Composite Interfaces*, 23 (9), 847-872.
- [34] Zhang, Y. Chern, D. Schulz, R. Mauzeroll, J. ve Chromik, R. R. (2021). Manufacturing and Tribological Behavior of Self-Lubricating Duplex Composites: Graphite-Reinforced Polymer Composites and Polymer-Infiltrated Metal Networks. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(1), 103-115.
- [35] Wang, P., Chong, H., Zhang, J., Yang, Y. ve Lu, H. (2018). Ultralow electrical percolation in melt-compounded polymer composites based on chemically expanded graphite. *Composites Science and Technology*, 158, 147-155.
- [36] Anwar, Z., Kausar, A., ve Muhammad, B. (2016). Polymer and graphite-derived nanofiller composite: An overview of functional applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(16), 1765-1784.
- [37] Singha, A. S. ve Thakur, V. K. (2009). Mechanical, thermal and morphological properties of grewia optiva fiber/polymer matrix composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(2), 201-208.
- [38] Yetgin, S.H. ve Çolak, M. (2020). “Grafit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi”. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7 (2), 649-658.
- [39] MTA Genel Müdürlüğü. (2022). Grafite. Ankara: MTA. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/grafite>, Erişim Tarihi: 01/08/2022
- [40] Akbaş, K. (2019). Grafite ve Vaks Katkılı Poliamid 6 Kompozitlerin Mekanik, Dielektrik ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
- [41] Çuhadaroğlu, D. ve Kara, E. (2018). “Grafite: Bir Genel Değerlendirme”. *Teknik Bilimler Dergisi*, 8 (1), 15-33.

- [42] Yetgin, S.H. ve Çolak, M. (2020). “Grafit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi”. El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi, 7 (2), 649-658.
- [43] Arslan, C.G. (2019). Grafit Oranının Döküm Polyamid-Grafit Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [44] Gündoğan, K ve Karağaç, A. (2020). “Grafiyen Takviyeli PS Kompozitlerinin Yapısal, Isıl ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” . Bilge International Journal of Science and Technology Research, 4 (1), 21-26.
- [45] Akbaş, K. (2019). Grafit ve Vaks Katkılı Poliamid 6 Kompozitlerin Mekanik, Dielektrik ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
- [46] Duyar, T. (2013). Yeni Bir Yöntemle Polistiren Nanokompozit Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [47] Bağatır, T. (2018). Grafiyen Nanopartikül Takviyesinin Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Batman: Batman Üniversitesi.
- [48] Yılmaz, H. (2019). Grafiyen Takviyeli Polimer Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Bursa: Bursa Teknik Üniversitesi .
- [49] Luhar, S., Rane, R. ve Srivastava, DN. (2022). Surface tailored graphite-polymer composite electrodes through cold plasma for electrochemical applications. Plasma Processes And Polymers, 19 (9), 2200048.
- [50] Liú, X., Pan, Y., Hao, X., Dai, K. ve Schubert, D. (2016). The role of conductive pathways in the conductivity and rheological behavior of poly(methyl methacrylate)-graphite composites. Journal of Applied Polymer Science. 133(32),43810
- [51] Pramoda, K. P., Linh, N. T. T., Tang, P. S., Tjiu, W. C., Goh, S. H. ve He, C. B. (2010). Thermo-mechanical properties of poly (vinylidene fluoride) modified graphite/poly (methyl methacrylate) nano composites. Composites science and technology, 70(4), 578-583.
- [52] Torğut, G., Biryant, F. ve Demirelli, K. (2019). Effect of graphite particle fillers on dielectric and conductivity properties of poly (NIPAM-co-HEMA). Bulletin of Materials Science, 42(5), 1-11.